Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской Академии Наук

На правах рукописи

Гервиц Наталья Евгеньевна

# ОСОБЕННОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СПИН-МОДУЛИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ НА БАЗЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

Специальность: 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Гиппиус Андрей Андреевич

Москва – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

**ВВЕДЕНИЕ**.....5
Актуальность исследования.....5
Цели и задачи.....6
Научная новизна.....7
Научная и практическая значимость работы.....8
Положения, выносимые на защиту.....8
Степень достоверности и апробация результатов.....9
Публикации автора по теме работы.....10
Личный вклад.....13
**ГЛАВА 1. МУЛЬТИФЕРРОИКИ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА**.....14
1.1. Мультиферроики и магнитоэлектрический эффект.....14
1.1.1. Ферроичное упорядочение.....15
1.1.2. Расширение терминологии.....17
1.1.3. Типы ферроичного упорядочения.....17
1.2. Классификация мультферроиков.....19
1.2.1. Мультиферроики I-типа.....19
1.2.2. Мультиферроики II -типа.....22
1.2.3. Сравнение механизмов образования сегнетоэлектричесива.....24
1.3. Область применения.....24
1.3.1. Магнитоэлектрический эффект.....24
1.3.2. Эффект магнитоэлектрического контроля.....26
1.3.3. Магнито-диэлектрический эффект.....27
1.4. Феррит висмута $BiFeO_3$.....27
1.4.1. Структура перовскита.....29
1.4.2. Структура и свойства феррита висмута.....33
1.4.3. Пространственная спин-модулированная структура.....34
1.4.4. Параметр ангармонизма спин-модулированной структуры.....36
1.4.5. Анизотропия типа «легкая ось» и «легкая плоскость».....42
1.5. Накопленный опыт исследования ПСМС в соединениях на основе BFO.....46
1.5.1. Методы исследования ПСМС.....46
1.5.2. Влияние замещения висмута на $La^{3+}$.....48
1.5.3. Влияние замещения висмута на $Sr^{2+}$.....50
1.5.4. Влияние замещения висмута на $Tb^{3+}$.....51

1.5.5. Влияние размера нанокристаллов на ПСМС ..... 53
**ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА** ..... 55
2.1. Основы ЯМР ..... 55
2.1.1. Спад свободной индукции ..... 55
2.1.2. Вращающаяся система координат ..... 57
2.1.3. Спиновое эхо ..... 60
2.1.4. Релаксация ..... 61
2.2. ЯМР в нулевом поле ..... 65
2.2.1. Внутреннее сверхтонкое поле ..... 65
2.2.2. Спектр с разверткой по частоте ..... 66
2.2.3. Эффект усиления ..... 66
2.3. Описание установки ..... 67
2.4. Разработка методики исследования образцов на основе BFO ..... 68
2.4.1. Оптимизация эксперимента ..... 71
2.4.2. Протокол измерений ..... 79
**ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ИЗМЕНЕНИЯ ПСМС В СОЕДИНЕНИЯХ НА БАЗЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА** ..... 80
3.1. Исследование серии $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ ..... 80
3.1.1. Исследуемые образцы ..... 80
3.1.2. Кристаллическая структура ..... 81
3.1.3. ЯМР в нулевом поле ..... 83
3.1.4. Мессбауэровская спектроскопия ..... 87
3.1.5. Выводы ..... 91
3.2. Исследование серии $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$ ..... 92
3.2.1. Исследуемые образцы ..... 92
3.2.2. Кристаллическая структура ..... 93
3.2.3. ЯМР в нулевом поле с использованием разработанного протокола исследований ..... 94
3.2.4. Магнитометрия ..... 98
3.2.5. Выводы ..... 99
3.3. Исследование серии $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ ..... 100
3.3.1. Исследуемые образцы ..... 100
3.3.2. Кристаллическая структура ..... 101
3.3.3. Особенности процесса измерений ..... 104

3.3.4. ЯМР-спектры $^{57}Fe$ системы $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ ..... 105
3.3.5. Выводы ..... 110
3.4. Сравнение и анализ характеристик легированных образцов ..... 110
3.4.1. Характеристики замещающих атомов ..... 110
3.4.2. Влияние замещения на кристаллическую структуру ..... 112
3.4.3. Влияние замещения на параметр ангармонизма ..... 113
3.4.4. Влияние замещения на появление ВЧ-линии ..... 114
3.4.5. Выводы ..... 116
3.5. Влияние размерного эффекта нанокристаллов феррита висмута на пространственную спин-модулированную структуру ..... 116
3.5.1. Исследуемые образцы ..... 117
3.5.2. Рентгеновское исследование ..... 119
3.5.3. ЯМР-спектроскопия ..... 120
3.5.4. Зависимость параметра ангармонизма от размера нанокристаллов ..... 121
3.5.5. Примеси ..... 122
3.5.6. Магнитометрия ..... 123
3.5.7. Выводы ..... 125
**ЗАКЛЮЧЕНИЕ** ..... 127
**БЛАГОДАРНОСТИ** ..... 129
**СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ** ..... 130

# ВВЕДЕНИЕ

О связи электричества и магнетизма свидетельствуют уравнения Максвелла [1], опубликованные в середине XIX века. Настоящая разработка темы мультиферроиков началась с «Электродинамики сплошных сред» Ландау и Лифшица [2] в 1959. Двумя годами позднее Дзялошинский и Астров обнаружили сосуществование двух типов упорядочения (магнитного и электрического) в $Cr_2O_3$ [3,4]. Позже работой над совмещением двух типов упорядочения в материалах занимались группы Смоленского и Веневцева [5,6].

Впервые термин «мультиферроик» был использован Х. Шмидтом в 1994 году в отношении борацитов ($A_3B_7O_{13}Cl$). Несмотря на то, что борациты были неприменимы в технике из-за необходимости слишком низких рабочих температур, тема сосуществования и взаимозависимости двух типов упорядочения вызвала резонанс в научном обществе, как с точки зрения прикладного использования, так и для фундаментального изучения. Вскоре были обнаружены и описаны другие мультиферроики: $Ti_2O_3$, $GaFeO_3$, $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ [6–10]. Самым интересным среди всех оказалось перовскитное соединение феррита висмута, исследованное Смоленским и Чуписом [6]. Однако, на тот момент проводимость керамического $BiFeO_3$ оказалась слишком высокой для прикладного использования, а выращивание монокристаллов трудоемким.

## Актуальность исследования

Мультиферроики привлекают к себе внимание ученых на протяжении более пяти десятилетий, являясь плацдармом как для исследования новых граней физики и химии, так и для разработки новых материалов, устройств и технологий. Научный интерес к сосуществованию разных типов упорядочения и, соответственно, свойств в одном материале обусловлен перспективами улучшения уже существующих устройств и создания принципиально новых подходов к решению инженерных задач. Однако за десятилетия, прошедшие с первого всплеска

интереса к предтече мультиферроиков – магнитоэлектрикам в 60-е годы прошлого века [11], изменились не только возможности синтеза и глубина теоретического понимания вопроса, изменились и запросы промышленности.

Разработка и внедрение в промышленность мультиферроиков, позволяющих в числе прочего снизить энергетические затраты на запись и хранение информации, являются одним из важных направлений таких поисков. Ферромагнетизм и сегнетоэлектричество особенно интересны в перспективе прикладного применения, так как сочетание этих свойств способно улучшить и вывести на новый уровень многие современные активно используемые устройства: магнитные сенсоры, интегральные схемы, устройства для хранения данных [12–15].

Феррит висмута, $BiFeO_3$, является одним из самых исследуемых мультиферроиков благодаря сочетанию двух типов ферро-упорядочения, магнитного и сегнетоэлектрического, и демонстрирует наиболее высокие величины спонтанной электрической поляризации среди однофазных мультиферроиков [16]. Однако, существующая в нем пространственная спин-модулированная структура препятствует полному раскрытию его потенциала. ЯМР-спектроскопия позволяет исследовать состояние этой структуры и отследить влияние различных факторов на ее модификацию.

Приведенные выше доводы обуславливают актуальность исследования самого востребованного мультиферроика – феррита висмута как для более глубокого понимания его фундаментальных свойств, так и для расширения спектра его применения и улучшения прикладных характеристик.

## Цели и задачи

**Целью работы** является изучение различных способов воздействия на пространственную спин-модулированную структуру в соединениях на основе феррита висмута. В соответствии с выбранной целью решались следующие **задачи**:

1. Разработка методологии исследования пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС) с помощью ЯМР-спектроскопии, приводящей к воспроизводимым и достоверным результатам.
2. Исследование кристаллической структуры и параметров решетки образцов серий образцов феррита висмута с различным замещением методом рентгенографического анализа.
3. Исследование влияния замещения висмута на лантан, тербий и стронций на форму ЯМР-спектров $^{57}Fe$ и, соответственно, на параметры ПСМС.
4. Исследование влияния размера кристаллов $BiFeO_3$ на форму ЯМР-спектров $^{57}Fe$ и, соответственно, на параметры ПСМС.
5. Исследование влияния замещения и размерного эффекта на макроскопические магнитные свойства феррита висмута.

**Научная новизна**

1. Впервые методом ЯМР исследовано изменение ПСМС феррита висмута при замещении висмута лантаном в диапазоне 0 – 25% и определено влияние замещения лантаном на параметр ангармонизма.
2. Впервые методом ЯМР исследовано изменение ПСМС феррита висмута при замещении висмута стронцием в диапазоне 0 – 14% и определено влияние замещения стронцием на параметр ангармонизма.
3. Впервые методом ЯМР исследовано изменение ПСМС феррита висмута при замещении висмута тербием в диапазоне 0 – 16% и определено влияние замещения тербием на параметр ангармонизма.
4. Впервые обнаружено наличие дополнительной высокочастотной линии при легировании феррита висмута, вероятно относящейся к атомам железа, в ближайшем окружении которых присутствуют замещающие атомы.
5. Впервые методом ЯМР исследовано изменение ПСМС феррита висмута при размере нанокристаллов вблизи периода циклоиды и обнаружен рост обменного смещения при размере нанокристаллов, близком к периоду циклоиды.

## Научная и практическая значимость работы

Несмотря на долгую историю исследования как чистого феррита висмута, так и соединений на его основе, а также влияния перехода к нано-шкале на его свойства, сама по себе структура ПСМС редко оказывается исследована должным образом. Выводы о ее разрушении или деформации даются на основе изменения макроскопических характеристик, что не всегда корректно, так как реализующиеся изменения могут быть вызваны различными типами деформации ПСМС или другими факторами. Основной метод, использующийся в данной работе, ЯМР-спектроскопия, позволяет прямо, а не косвенно, получать сведения о том, насколько и как изменилась ПСМС, и оценивать влияние того или иного воздействия. В данной работе сделаны выводы о влиянии замещения висмута разными типами атомов, инициирующем разные пути развития материала по мере увеличения степени легирования: гармонизация с последующим разрушением ПСМС для лантана, уже показанная, но менее подробно, в литературе, резкая смена типа анизотропии и переход к коллинеарной структуре в случае тербия, ранее не наблюдавшиеся, и смена типа анизотропии, а также значительное обменное смещение для нанокристаллов с размерами вблизи периода циклоиды.

Более четкое понимание чувствительности ПСМС к разным типам воздействий, а также взаимосвязь ПСМС, типа кристаллической структуры и макроскопических магнитных свойств позволит прогнозировать и синтезировать не только мультиферроики с удовлетворяющим потребности промышленности магнито-электрическим эффектом, но и разрабатывать материалы с собственным высоким значением обменного смещения или составы для многослойных структур с обменным смещением, применяющиеся для записи и хранения информации.

## Положения, выносимые на защиту

1. При замещении висмута лантаном, тербием и стронцием до 10% включительно сохраняются частоты пиков ЯМР-спектра, т.е. диапазон изменения локальных магнитных полей на ядрах $^{57}$Fe неизменен.

2. При легировании феррита висмута атомами La, Tb, Sr на ЯМР-спектре появляется дополнительная линия на более высокой частоте относительно основного спектра, связанная с нахождением замещающих атомов в ближайшем окружении некоторых атомов железа.
3. При замещении висмута лантаном в диапазоне 0 – 10% параметр ангармонизма пространственной спин-модулированной структуры снижается при T = 4.2 К. Тип анизотропии «легкая ось» сохраняется.
4. При легировании феррита висмута стронцием в диапазоне 0 – 14% параметр ангармонизма ПСМС не испытывает существенного изменения, при этом, по мере увеличения уровня легирования в образцах появляется и увеличивается объем фазы без ПСМС.
5. При замещении висмута тербием в феррите висмута уже при 1.5% тип анизотропии меняется с «легкой оси» на «легкую плоскость».
6. При замещении 8.5% висмута тербием в феррите висмута магнитная структура становится коллинеарной при сохранении ромбоэдрической кристаллической структуры.

**Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность работы обеспечена хорошей воспроизводимостью результатов, полученных с использованием высокоточного измерительного оборудования, а также корреляцией с литературными данными.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на семинарах в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН и на различных конференциях, в том числе международных: XXIII Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах», Сборник тезисов Научно-практическая конференция ученых России и Хорватии 2019 г., XVII Конференция "Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления", Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2020», Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2022», International

School-Conference Spinus 2020 Magnetic resonance and its applications, International Conference "Functional Materials", 64-я Всероссийская научная конференция МФТИ, XIX Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», International School-Conference MAGNETIC RESONANCE AND ITS APPLICATIONS, VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism».

**Публикации автора по теме диссертации**

Основные результаты опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях индексируемых в Scopus и Web of Science. Результаты диссертации также опубликованы в 12 материалах научных конференций.

**Статьи в рецензируемых журналах по теме диссертационной работы:**

**A1**. Gippius A.A., Tkachev A.V., **Gervits N.E.**, Pokatilov V.S., Konovalova A.O., Sigov A.S. Evolution of spin-modulated magnetic structure in multiferroic compound $Bi_{(1-x)}Sr_xFeO_3$ // Solid State Communications. – 2012. – V. 152. – I. 6. – P. 552-556.

**DOI**: 10.1016/j.ssc.2011.12.028.

**A2**. Pokatilov V.S., Makarova A.O., Gippius A.A., Tkachev A.V., Zhurenko S.V., Bagdinova A.N., **Gervits N.E.** Evolution of spatial spin-modulated structure with La doping in $Bi_{1-y}La_yFeO_3$ multiferroics// Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – V. 517. – P. 167341.

**DOI**: 10.1016/j.jmmm.2020.167341

**A3**. **Gervits N.E.**, Tkachev A.V., Zhurenko S.V., Gunbin A.V., Pokatilov V.S., Gippius A.A. «Zero-field $^{57}Fe$ NMR in BiFeO3 based compounds: Problems, solutions and application to $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$»// Solid State Communications. – 2022. – V. 344. – P. 114682.

**DOI**: 10.1016/j.ssc.2022.114682

**A4**. **Gervits N.E.**, Tkachev A.V., Zhurenko S.V., Gunbin A.V., Gippius A.A., Makarova A.O., Pokatilov V.S. «Emergence of collinear magnetic structure in Tb-doped $BiFeO_3$»// Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2022. – V. 563. – P. 170031.

**DOI**: 10.1016/j.jmmm.2022.170031

**Тезисы докладов в сборниках трудов конференций:**

**B1**. Гиппиус А.А., Покатилов В.С., Макарова А.О., Журенко С.В., Ткачев А.В., **Гервиц Н.Е.** «Исследование мультиферроиков $Bi_{(1-x)}La_xFeO_3$ (x = 0, 0.1) методами ядерного магнитного резонанса и мессбауэровской спектросокпии», Сборник тезисов XXIII Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ XXIII), Москва, 2018 г., с. 351.

**B2**. Ткачёв А.В., Гиппиус А.А., Покатилов В.С., Макарова А.О., Журенко С.В., **Гервиц Н.Е.** « Магнитная структура мультиферроиков $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ по данным ядерно-резонансной спектроскопии», Сборник тезисов НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ УЧЕНЫХ РОССИИ И ХОРВАТИИ, Москва, 2019 г., с. 224.

**B3**. **Гервиц Н.Е.**, Гиппиус А.А., Ткачев А.В., Журенко С.В., Покатилов В.С., Макарова А.О. «Влияние легирования лантаном на электронную структуру и магнитные свойства феррита висмута», Сборник тезисов XVII Конференции "Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления", Москва, 2019 г., с. 25.

**B4**. Гунбин А.В., **Гервиц Н.Е.**, Ткачев А.В., Журенко С.В. «Исследование пространственной спин-модулированной структуры серии $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ с помощью ядерно-резонансных методов», материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2020», Москва, 2020. Секция «Физика», подсекция «Физика магнитных явлений», доклад № 12.

**B5**. **Гервиц Н.Е.**, Ткачев А.В., Журенко С.В., Гунбин А.В. «Исследование пространственной спин-модулированной структуры наночастиц $BiFeO_3$ с

помощью ЯМР в нулевом поле», материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2020», Москва, 2020. Секция «Физика», подсекция «Физика магнитных явлений», доклад № 11.

**B6**. **Gervits N.E.**, Tkachev A.V., Zhurenko S.V., Gunbin A.V., Gippius A.A., Pokatilov V.S. «Proposal For The Method For Measuring $^{57}Fe$ NMR Spectra Of Compounds Based On $BiFeO_3$ Unification», book of abstracts 17-th International School-Conference Spinus 2020 Magnetic resonance and its applications, Saint-Petersburg, 2020, p. 182.

**B7**. **Gervits N.E.**, Tkachev A.V., Zhurenko S.V., Gunbin A.V., Pokatilov V.S., Bogach A.V., Gippius A.A. «Magnetic structure of Sr-doped bismuth ferrite series», book of abstracts International Conference "Functional Materials" (ICFM-2021), Alushta, 2021, p. 264.

**B8**. **Гервиц Н.Е.**, Ткачев А.В., Гиппиус А.А., Гунбин А.В., Данилович Д.П., Ломанова Н.А. «Влияние размера нанокристаллов $BiFeO_3$ на пространственную спин-модулированную структуру», сборник тезисов 64-я Всероссийская научная конференция МФТИ, Москва, 2021 г. Секция «Нанотехнологии и наноэлектроники», с. 161.

**B9**. **Гервиц Н.Е.**, Ткачев А.В., Гунбин А.В., Журенко С.В. «Магнитная структура соединений серии $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$», материалы XXIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов—2022», Москва, 2022 г., Секция «Физика», подсекция «Физика магнитных явлений», доклад № 8.

**B10**. **Гервиц Н.Е.**, Ткачёв А.В., Журенко С.В., Гунбин А.В., Ломанова Н.А., Данилович Д.П., Богач А.В., Гиппиус А.А. «Влияние размера нанокристаллов на пространственную спин-модулированную структуру», сборник тезисов XIX Конференции «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления» Москва, 2022 г., с. 223.

**B11**. **Gervits N.E.**, Tkachev A.V., Gunbin A.V., Zhurenko S.V., Gippius A.A., Makarova A.O., Pokatilov V.S. «Magnetic and crystal structure of Tb-doped $BiFeO_3$», book of abstracts 19th International School-Conference MAGNETIC RESONANCE AND ITS APPLICATIONS Proceedings, Saint Petersburg, 2022, p. 80.

**B12**. **Gervits N.E.**, Tkachev A.V., Zhurenko S.V., Gunbin A.V., Lomanova N.A., Danilovich D.P., Bogach A.V., Gippius A.A. «Influence of the nanocrystallite size on spatial spin-modulated structure of $BiFeO_3$», book of abstracts VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism», Kazan, 2022, p. 96.

**Личный вклад**

Личный вклад диссертанта состоит в разработке методологии измерений ЯМР на ядрах $^{57}Fe$ в соединениях на основе феррита висмута, постановке задач, подборе образцов, проведении подавляющего большинства ЯМР-измерений и части рентгенофазового анализа, обработке, интерпретации и анализе полученных данных, написании статей и выступлении на конференциях. Подготовка основных публикаций проводилась с соавторами, при этом вклад автора был основным.

Серии поликристаллических образцов феррита висмута, легированного лантаном, тербием и стронцием были синтезированы проф. д.ф.-м.н. Покатиловым В.С. в МИРЭА. Мессбауэровские измерения были проведены и проанализированы также проф. д.ф.-м.н. Покатиловым В.С. в МИРЭА. Серия нанокристаллических образцов была синтезирована к.х.н. Ломановой Н.С. в ФТИ А.М.Йоффе. Рентгеновские исследования нанокристаллических образцов были произведены к.т.н. Даниловичем Д.П. в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте. Полевые зависимости намагниченности были получены к.ф.-м.н. Богачем А.В. в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН.

# ГЛАВА 1. МУЛЬТИФЕРРОИКИ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

## 1.1. Мультиферроики и магнитоэлектрический эффект

Ферромагнетизм, сегнетоэлектричество и сегнетоэластичность – три базовых параметра упорядочения в материалах. В семейство мультиферроиков входят материалы, в которых единовременно сосуществует два и более типа порядка. В свою очередь, лишь некоторые представители этого семейства обладают одновременно магнитным и электрическим упорядочением, например, ферромагнитные материалы со спонтанной намагниченностью и спиновым упорядочением, управляемым внешним электрическим полем. Также сегнетоэлектрические материалы со спонтанной поляризацией и упорядочением электрических диполей, контролируются внешним магнитным полем.

Изначально сосуществование ферромагнетизма и сегнетоэлектричества в одном материале предполагалось независимым. Однако в некоторых мультиферроиках эти свойства оказались спаренными, и их взаимозависимость, чрезвычайно интересная в перспективе практического применения, была названа магнитоэлектрическим эффектом, который заключается в возможности индуцировать поляризацию и менять направление спинов электрическим полем, а магнитным – управлять намагниченностью и поляризацией.

Согласно современным запросам промышленности [17], необходимость производства новых мультиферроиков сейчас очень высока и новые соединения пригодятся практически в любой области. Например, на данный момент для разработки устройств для записи и хранения информации ведется поиск соединений наподобие феррита висмута, в которых возможно было бы менять поляризацию небольшим напряжением в 100 мВ. Для модернизации магнитоэлектрических антенн и сенсоров необходим материал с высоким пьезомагнитным коэффициентом и высоким сопротивлением. Все эти

необходимые в промышленности свойства невозможно достичь без детального изучения как новых, так и старых, вроде бы вдоль и поперек изученных материалов, модифицированных тем или иным способом [17].

### 1.1.1. Ферроичное упорядочение

Термин «мультиферроик» изначально использовался для описания материалов, в которых одновременно сосуществуют два и более [18] типа ферроичного упорядочения (рисунок 1.1).

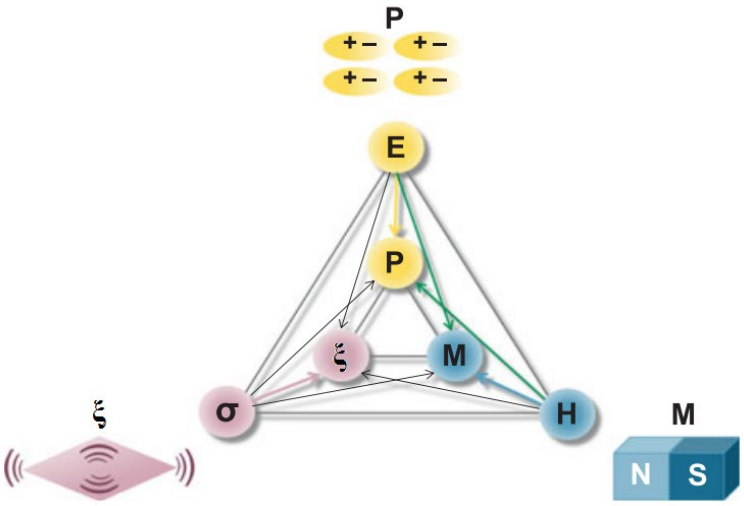


**Рисунок 1.1** Типы ферроичного упорядочения: ферромагнетизм (M), сегнетоэлектричество (P), сегнетоэластичность (ξ) [19].

Ферроичное упорядочение — это спонтанное упорядочение с дальним порядком, которое проявляется в виде формирования доменов (при этом параметр порядка у самих доменов может иметь разный знак или направление), при этом на параметр порядка можно повлиять соответствующим внешним полем. К первичным ферроикам относят материалы с ферромагнитным, сегнетоэластическим и сегнетоэлектрическим упорядочением. Несмотря на различную природу эффектов ферро-упорядочения, у этих классов материалов наблюдаются схожие признаки:

- наличие параметра перехода;

- при циклическом изменении внешнего воздействия зависимость макроскопического параметра от внешнего воздействия имеет вид насыщенной петли гистерезиса;

- существует точка перехода (точка Кюри), выше которой гистерезис не наблюдается;

- ниже точки перехода возникают домены, которые могут обратимо менять свое состояние [20].

Так, например, у ферромагнетиков нескомпенсированные домены могут создавать намагниченность, и она может быть изменена внешним магнитным полем, что можно наблюдать на петле гистерезиса на рисунке 1.2.

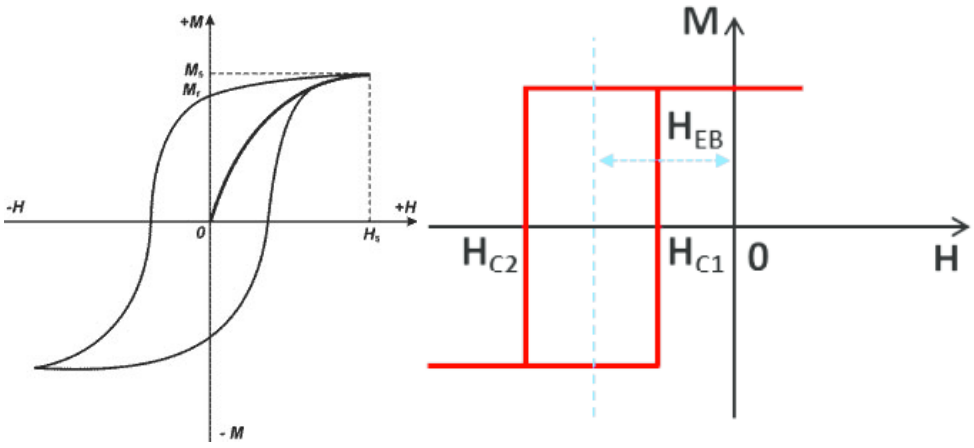


**Рисунок 1.2** Слева - типичная для ферромагнетиков петля гистерезиса без обменного смещения; справа - петля гистерезиса в присутствии обменного смещения [21].

Здесь $M_s$-магнитное насыщение, $M_r$-остаточная намагниченность, $H_c$-коэрцитивная сила. В случае присутствия обменного смещения ($E_{EB}$, рисунок 1.2, справа) вся петля параллельным переносом сдвигается относительно вертикальной оси $H = 0$ и отсчет коэрцитивной силы и остаточной намагниченности проводится не от центра координат, а от центра петли.

Кривая насыщения как правило хорошо описывается эмпирическим законом [22] вида:

$$M = M_s\left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2}\right) + \chi H, \quad (1.1)$$

Где a, b, χ – константы, характеризующие магнитную жесткость, напряжения и парамагнитную составляющую образца.

### 1.1.2. Расширение терминологии

В процессе десятилетий исследований довольно узкое определение термина «мультиферроик» как материала с сосуществованием двух и более типов первичного ферроичного порядка в одной фазе расширилось, вобрав в себя случаи не только ферро-, но также ферри-, антиферро- упорядочения, а также композитные гетероструктуры, например состоящие из магнитных и сегнетоэлектрических слоев [19]. Таким образом, при расширении понятия «мультиферроик» до этого объема, в класс этих материалов стали полностью входить и магнитоэлектрики, хотя, параллельно с этим определением, в литературе продолжает использоваться и более узкое понимание термина, не включающее в себя антиферромагнетики и некоторые магнитоэлектрики.

### 1.1.3. Типы ферроичного упорядочения

Как уже было сказано ранее, считается, что типов первичного ферроичного упорядочения три, а именно: сегнетоэластичность, сегнетоэлектричество, и ферромагнетизм.

Сегнетоэластики характеризуются спонтанной деформацией ξ, которую можно переключать между стабильными состояниями приложением напряжения. При понижении температуры эти материалы испытывают спонтанную деформацию кристаллической решетки в результате структурного фазового перехода. Кристалл теряет свою непрерывность и в нем возникают домены, в которых преобладает исходная или новая симметрия. Причем, направление

деформации можно сменить, прикладывая к кристаллу внешнее механическое напряжение. В этих материалах гистерезис наблюдается в координатах $\xi(\sigma)$ [23,24], где $\xi$ – степень деформации, а $\sigma$ – механическое напряжение.

В сегнетоэлектриках структурные элементы представляют собой электрические диполи. Эти диполи самопроизвольно выстраиваются в домены и под воздействием внешнего электрического поля могут быть развернуты в одном направлении. Введение или изменение направления поля вызывает проявление сегнетоэлектрического гистерезиса в координатах $P(E)$. Сегнетоэлектрическое упорядочение наблюдается в материалах вплоть до температуры Кюри, после которой порядок нарушается благодаря усилению теплового движения. В случае сплавов эта точка называется точкой Курнакова. Выше точки Кюри сегнетоэлектрики ведут себя как парамагнетики или диамагнетики.

Известно несколько классов магнитных материалов: парамагнетики, ферромагнетики, ферримагнетики, антиферромагнетики, суперпарамагнетики и спиновые стекла. Парамагнитное поведение описывает ситуацию динамических случайно направленных спинов при отсутствии внешнего магнитного поля. Остальные классы представляют собой разные типы магнитного упорядочения, при котором спины отдельного атома «чувствуют» спины соседей и взаимодействуют с ними. При магнитном переходе мы, как правило, наблюдаем переход от неупорядоченного парамагнитного состояния к упорядоченному при прохождении $T_C$ (температуры Кюри) для ферро- и ферримагнетиков или $T_N$ (температуры Нееля) для антиферромагнетиков. Ферромагнитное состояние соответствует спинам, в большинстве своем направленным параллельно друг другу, ферримагнитное – антипараллельно, но без полной компенсации, свойственной антиферромагнетизму, благодаря чему суммарный магнитный момент остается не нулевым. Было показано, что свойства сегнетоэлектрического материала можно варьировать с помощью внешних полей, изменений микроструктуры, внедрения дефектов [25], изменения геометрии объектов [26], а также воздействия давлением [27,28].

## 1.2. Классификация мультферроиков

Микроскопически происхождение магнетизма в целом одинаково для всех магнитных материалов: в присутствии локализованных электронов, в основном в частично заполненных *f*-оболочках редкоземельных ионов или *d*-оболочек ионов переходных металлов, появляется соответствующий локальный спин и магнитный момент иона. Обменные взаимодействия между магнитными моментами ведут к возникновению магнитного порядка. С сегнетоэлектриками же картина сложнее, так как у сегнетоэлектричества может быть несколько разных источников, что приводит к появлению двух типов мультиферроиков.

### 1.2.1. Мультиферроики I типа

К первому типу относятся мультиферроики, у которых источники сегнетоэлектричества и ферромагнетизма различны и не зависят друг от друга. В этих материалах сегнетоэлектрические свойства проявляются при более высоких температурах, чем ферромагнитные, а спонтанная поляризация $P$ обычно достаточно высока (10 – 100 мкКл/см$^2$).

Этот тип мультиферроиков был открыт гораздо раньше, и объектов, обладающих мультиферроичностью I-типа, гораздо больше. Как правило, это хорошие сегнетоэлектрики, а критические температуры перехода у них превышают комнатную температуру. Впрочем, основным их недостатком, над устранением которого ведется работа, является слабая связь между ферромагнетизмом и сегнетоэлектричеством. При желании этот тип можно разделить на несколько подтипов по механизму происхождения сегнетоэлектричества. Рассмотрим три основных [29]:

А. Механизм одиночных электронных пар. Появление сегнетоэлектричества вызвано пространственной асимметрией, созданной анизотропным распределением неподеленных валентных электронов (рисунок 1.3). Именно этот эффект наблюдается в феррите висмута $BiFeO_3$, в соединениях на основе которого

проводится настоящее исследование. В этом соединении пара валентных электронов $Bi^{3+}$ с орбитали 6s оказываются не вовлеченными в *sp*-гибридизацию и создают локальный диполь, являющийся источником спонтанной электрической поляризации.

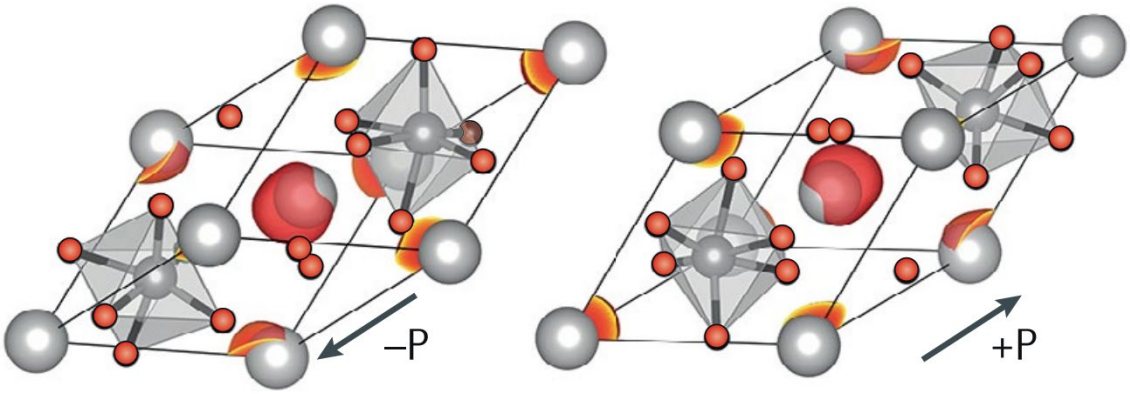


**Рисунок 1.3** Демонстрация происхождения электрической поляризации за счет одиночных пар: электроны 6s $Bi^{3+}$ (большие серые шары) смещаются (красная поверхность) в сторону кислородных октаэдров (оранжевые шары) и вызывают появление спонтанной электрической поляризации в направлении [111] [30].

Б. Геометрический эффект. Структурная нестабильность может быть вызвана геометрическими ограничениями и эффектом заполнения пространтсва. Когда полярные эффекты оказываются вызванными стерическим фактором, сегнетоэлектричество оказывается геометрическим по своей природе. В качестве примера можно рассмотреть пример управляемого сегнетоэлектричества в гексагональных $RMnO_3$ (рисунок 1.4). Бипирамиды $MnO_5$ деформируются и наклоняются, в результате чего редкоземельные ионы смещаются вдоль направления, указанного стрелками и возникает поляризация вдоль оси [001] [31,32].

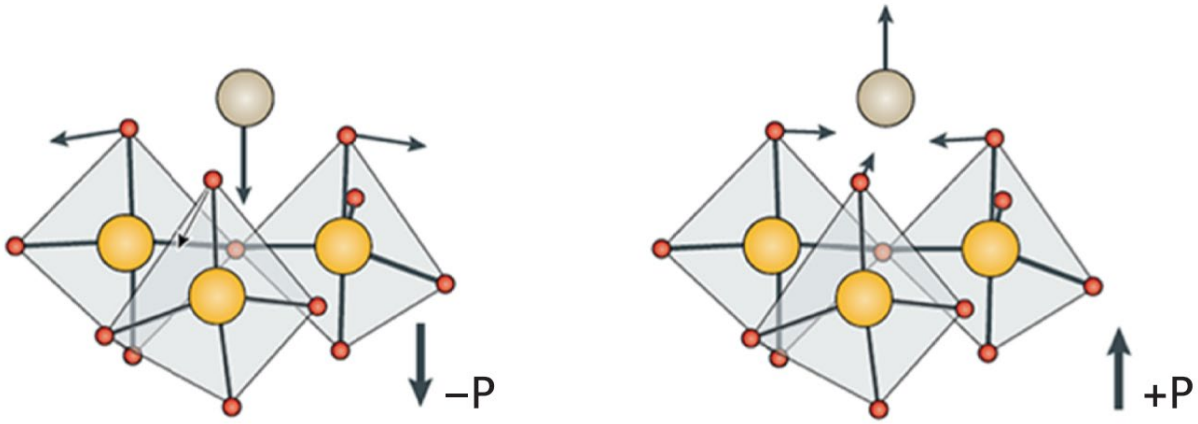


**Рисунок 1.4** Демонстрация происхождения электрической поляризации за счет геометрического эффекта. Желтые шары изображают ионы $Mn^{3+}$, серый шар – редкозмельный ион, красные маленькие шары – $O^{2-}$ [30].

В. Зарядовое упорядочение. Валентные электроны могут быть распределены в кристаллической решетке неравномерно, формируя периодическую сверхструктуру. Так, например, в случае $LuFe_2O_4$ формируется сверхрешетка из ионов $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$ (рисунок 1.5), в результате чего может проявиться спонтанная поляризация и, соответственно, сегнетоэлектричество [33].

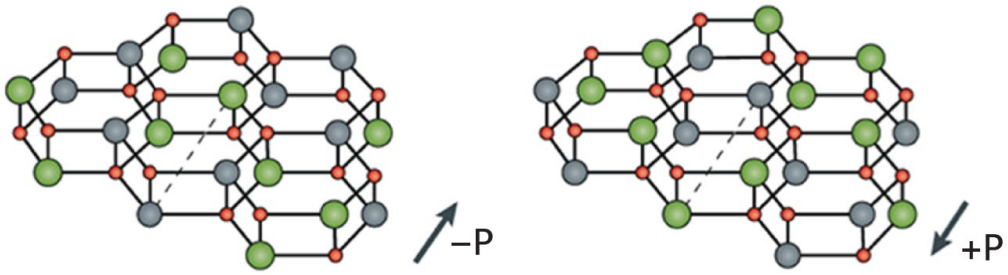


**Рисунок 1.5** Механизм появления поляризации в случае зарядового упорядочения в $LuFe_2O_4$. Зеленые шарики - $Fe^{2+}$, голубые шарики - $Fe^{3+}$, оранжевые – $O^{2-}$. Спонтанная поляризация может возникнуть между слоями с различными соотношениями двух- и трехвалентных железных ионов [30].

### 1.2.2. Мультиферроики II типа

Мультиферроики II типа – более новое направление исследований. В них сегнетоэлектричество вызвано наличием ферромагнетизма, благодаря чему связь между ними гораздо более сильна, чем в мультиферроиках I типа. В то же время поляризация в них меньше на 3-4 порядка. Типичным примером этого типа является $TbMnO_3$ [34]. В этом соединении магнитный порядок возникает при температуре $T_{N1}$ = 41 K, а при более низкой температуре $T_{N2}$ = 28 K, магнитная структура повторно претерпевает изменение. И поляризация возникает только в этой третьей низкотемпературной фазе. Было показано, что магнитное поле поворачивает поляризацию на 90° при критическом значении в определенном направлении. В случае $TbMn_2O_5$ [35] влияние внешнего поля оказывается еще более сильным: изменение поля от 1.5 до -1.5 Тл приводит к изменению знака поляризации. Второй тип мультиферроиков можно разделить на три подтипа: по причине появления упорядочения.

А. Обратное взаимодействие Дзялошинского-Мория. Наблюдается в неколлинеарных магнитных структурах, когда вектор Дзялошинского-Мория отличен от нуля. В случае обычного взаимодействия Дзялошинского-Мория нецентросимметричное кристаллическое окружение вызывает антисимметричное магнитное взаимодействие [36], а в случае обратного взаимодействия несимметричная спиновая структура приводит к нецентросимметричному смещению зарядов [33] (рисунок 1.6).

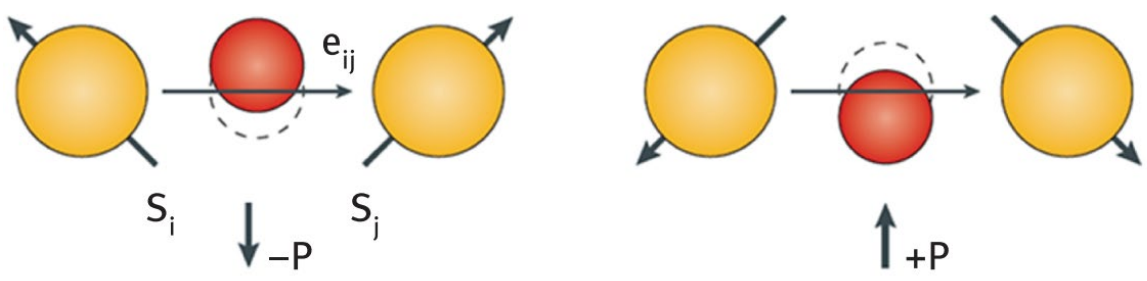


**Рисунок 1.6** Обратное взаимодействие Дзялошинского-Мория [30].

Индуцированная смещением зарядов локальная электрическая поляризация в случае магнитной спиральной структуры приведет к появлению поляризации макроскопической за счет того, что знак вектроного произведения $[S_n \times S_{n+1}]$ всех пар соседних спинов в цепочке будет одинаков и, соответственно, направление смещения заряда тоже будет одинаковым, причем спонтанная электрическая поляризация будет зависеть от магнитной системы:

$$P \propto e_{ij} \times (S_i \times S_j), \quad (1.2)$$

где $e_{ij}$ – вектор, соединяющий соседние спины.

Б. Магнитострикция. В коллинеарных структурах магнитное упорядочение может нарушить инверсию, что в свою очередь приведет к искажению решетки за счет магнитострикции (Рисунок 1.7) и далее – к появлению спонтанной электрической поляризации [33].

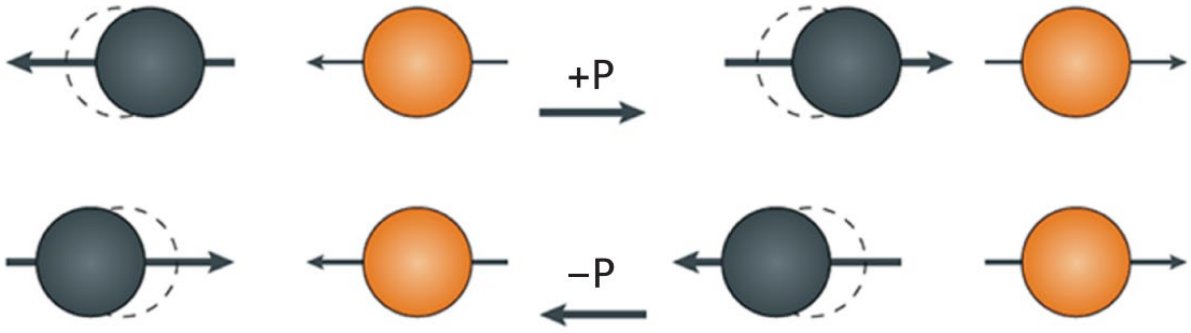


**Рисунок 1.7** Смещение зарядов из-за магнитного упорядочения и магнитострикции в $Ca_3CoMnO_6$ [30].

Причем, спонтанная электрическая поляризация связана с магнитной подсистемой по закону:

$$P \propto R_{ij}(S_i \cdot S_j), \quad (1.3)$$

где $R_{ij}$ – вектор вдоль направления спонтанной поляризации.

### 1.2.3. Сравнение механизмов образования сегнетоэлектричесива

С точки зрения величины спонтанной поляризации на данный момент самым выгодным оказывается механизм одиночных пар – он дает наибольшие значения, впрочем, наблюдается он только у феррита висмута. С другой стороны, мультиферроики II типа, имеют более сильную магнитоэлектрическую связь и активно развиваются, обещая подходящие для промышленного использования параметры при комнатной температуре в ближайшей перспективе [37]. Кроме того, вероятно, список механизмов, приводящих к появлению свойств мультиферроика, не ограничивается описанными выше и в скором времени может пополниться как минимум двумя другими механизмами [38,39].

## 1.3. Область применения

Мультиферроики могут использоваться для разработки магнитных сенсоров. При воздействии внешнего магнитного поля на магнитную фазу индуцируется пропорциональный ответ в сегнетоэлектрической фазе и детектор потока может считать изменение зарядовой плотности. Чем выше магнитоэлектрический коэффициент материала, тем более чувствительный сенсор можно из него сконструировать. Также мультиферроики можно использовать в качестве магнитных зондов для прямого и переменного тока.

Самой популярной областью применения мультиферроиков являются устройства для хранения информации различных типов: FeRAM, FeFET-RAM.

Рассмотрим три основных свойства мультиферроиков связанные с взаимодействием магнитной и электронной подсистем.

### 1.3.1. Магнитоэлектрический эффект

Благодаря сосуществованию нескольких типов упорядочения в одном материале, в мультиферроиках появляются перекрестные эффекты (рисунок 1.1)

Наличие двух типов упорядочения в мультиферроиках ожидаемо вызывает вопрос о наличии связи между двумя параметрами порядка – намагниченности $M$ и поляризации $P$. В общем случае статичные электрические и магнитные поля не связаны по своей природе, хотя связь между ними может проявляться как свойство определенных материалов. Феноменологический подход к магнитоэлектрическому эффекту дает теория Ландау [2], определяющая свободную энергию $F$ твердого тела:

$$F(E,H) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_{ij}E_iE_j - \frac{1}{2}\mu_0\mu_{ij}H_iH_j - \alpha_{ij}E_iH_j - \cdots, \quad (1.4)$$

где $i$ и $j$ обозначают пространственные индексы, и предполагается суммирование по индексам, появляющимся дважды. Первый член – часть свободной энергии, не связанная с электромагнетизмом, а следующие четыре члена описывают спонтанную поляризацию и намагниченность, а также доли обычной поляризации, индуцированной электрическим и магнитным полями. Последний член дает магнитоэлектрическую связь самого низкого порядка, а члены более высокого порядка, такие как $\beta_{ijk}E_iH_jH_k$, были опущены. Для заданных электрических и магнитных полей, величины поляризации и намагниченности можно получить путем минимизации свободной энергии

$$P_i(E,H) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \varepsilon_0\varepsilon_{ij}E_i + \alpha_{ij}H_j + \cdots, \quad (1.5)$$

$$M_i(E,H) = -\frac{\partial F}{\partial M_i} = P_i^s + \mu_0\mu_{ij}H_i + \alpha_{ij}E_j + \cdots, \quad (1.6)$$

Получается, что линейный коэффициент $\alpha$ описывает и электрическую поляризацию под воздействием магнитного поля, и намагниченность, возникшую под действием электрического поля. Этот эффект может возникнуть только в объектах с нарушением T-симметрии. Впервые такой объект ($Cr_2O_3$) был обнаружен в 1960 году [4].

Впрочем, эффект оказался слишком слабым для практического применения: коэффициент был ограничен сверху:

$$\alpha_{ij} < \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_{ij} \mu_0 \mu_{ij}} \quad (1.7)$$

Обнаружение мультиферроиков с одновременно достаточно высокими ε и μ открыло новые возможности.

### 1.3.2. Эффект магнитоэлектрического контроля

Связь магнитной и электронной систем позволяет в некоторых случаях не только влиять на намагниченность и поляризацию с помощью электрического и магнитного полей, соответсвенно, но и переключать типы дальнего порядка с помощью внешнего воздействия. Так, с помощью приложения небольшого внешнего электрического поля оказывается возможным влиять на домены ферромагнетика, переводя его из упорядоченного состояния в неупорядоченное [40] и наоборот, как в случае с $TbMnO_3$ [41].

Другой тип магнитного контроля – использование связи между направлением поляризации и плоскости антиферромагнитного упорядочения: при переключении направления спонтанной поляризации с помощью небольшого электрического поля можно менять плоскость АФМ [42] (рисунок 1.8).

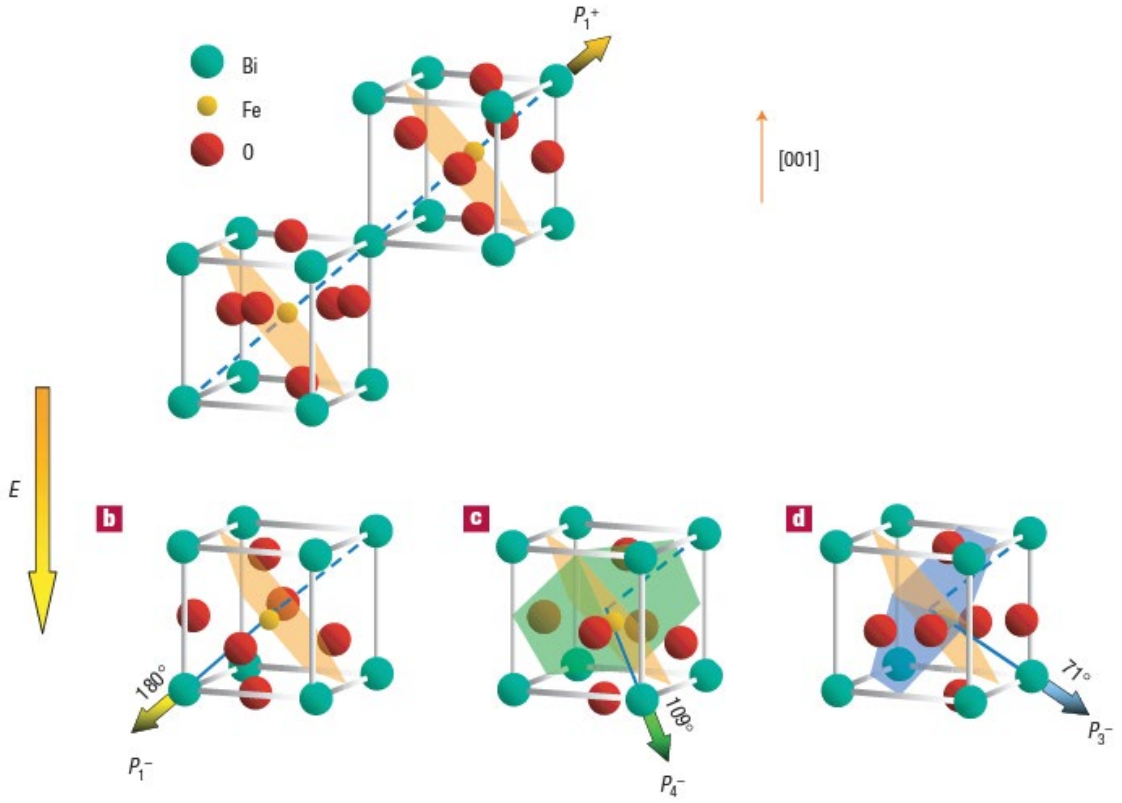


**Рисунок 1.8** Иллюстрация переключения поляризации и, соответсвенно, антиферромагнитной плоскости внешним электрическим полем разного направления в толстых (~600 нм) пленках феррита висмута [43].

### 1.3.3. Магнито-диэлектрический эффект

Магнито-диэлектрический эффект представляет собой изменение диэлектрической постоянной вещества под действием внешнего магнитного поля. Его мерой является магнитоемкость, которая определяется как:

$$M_c = \frac{\varepsilon(H) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(0)} * 100\% \qquad (1.8)$$

## 1.4. Феррит висмута $BiFeO_3$

$BiFeO_3$ – однофазный материал, который демонстрирует мультиферроичность при комнатной температуре. Он привлек внимание ученых своими потенциалом в плане промышленного использования и фундаментальным интересом к пониманию его свойств. Несмотря на многообещающие свойства

материалов на основе $BiFeO_3$, некоторые свойства этого соединения препятствуют его широкому практическому применению.

Его неоспоримыми плюсами являются самое высокое значение спонтанной электрической поляризации из всех мультиферроиков (до 100 мкК/см$^2$ [44]), потенциально высокие значения намагниченности, высокие температуры магнитного ($T_N = 643$ К) и сегнетоэлектрического ($T_C = 1103$ К) переходов, в результате чего он может проявлять свойства мультиферроика в обширном диапазоне, включающем и комнатную температуру.

Однако, есть и минусы. Первый, это ток утечки. Основной причиной появления тока утечки на данный момент считается наличие кислородных вакансий. $BiFeO_3$ считается полупроводниковым материалом p-типа за счет потери катионов $Bi^{3+}$ в процессе высокотемпературного синтеза, в результате чего вакансии выступают в качестве центров p-типа для электронов [45]. В результате это приводит к восстановлению $Fe^{3+}$ до $Fe^{2+}$ и образованию катионных и анионных вакансий [46]. Потеря иона $Bi^{3+}$ также приводит к появлению вакансии кислорода. В результате низкое удельное электрическое сопротивление влияет на измерение диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств при комнатной температуре [47].

В дополнение к высокому току утечки, $BiFeO_3$ также демонстрирует слабую магнитоэлектрическую (МЭ) связь. Потенциально сильный линейный МЭ-эффект оказывается заблокирован присутствием сложной магнитной структуры [48]. Однако в $BiFeO_3$ наблюдается гораздо более слабый квадратичный МЭ-эффект более высокого порядка [49]. Многие исследователи сообщали об обнаружении слабой магнитоэлектрической связи в керамике с редкоземельным легированием $(Bi1\text{-}xRe_x)FeO_3$ (RE = La, Nd, Sm, Sr) A-позиции (Bi) перовскитной структуры $BiFeO_3$ [50–52]. Например, в керамике $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ величины остаточной намагниченности ($M_r$) и коэрцитивного поля ($H_c$) увеличиваются с увеличением содержания La [52].

### 1.4.1. Структура перовскита

Обратим внимание на один из самых популярных источников мультиферроиков I типа – смешанные перовскиты. Среди них существует множество ферромагнетиков и множество сегнетоэлектриков. На пересечении этих множеств оказывается не так много соединений. Это связано с тем, что для магнетизма необходимы частично заполненные d-оболочки переходных металлов, в то время как практически у всех сегнетоэлектриков переходные металлы присутствуют с пустой d-оболочкой: $Ti^{4+}$, $Ta^{5+}$, $W^{6+}$. Сегнетоэлектрические свойства этих соединений вызваны смещением иона переходного металла и созданием сильной ковалентной связи с кислородом за счет пустой d-оболочки. Присутствие же электронов на d-оболочке подавляет этот процесс [53]. К смешанным перовскитам относятся и исследуемые в данной работе соединенения на базе феррита висмута, поэтому рассмотрим ее подробнее.

Перовскитами называют класс соединений с общей формулой $ABO_3$. Сам перовскит $CaTiO_3$, благодаря которому класс получил свое название, был обнаружен на Урале в 1839 году и назван в честь графа Л.А.Перовского, основателя Российского Географического Общества. Позднее это же название получила структура присущая этому минералу и перовскитом стали называть все соединения с этой структурой (рисунок 1.9).

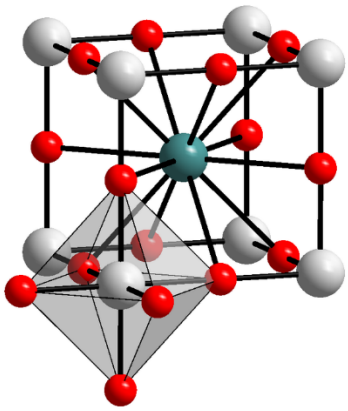

**Рисунок 1.9** Общий вид кристаллической структуры перовскита $ABO_3$. Зеленым обозначен катион A, серым – катион B, красным – анионы X.

Структуру перовскита можно рассматривать как позитивно заряженный катион A, находящийся в центре куба. Углы куба заняты положительно зараженными катионами B, а в центрах граней располагаются анионы [54]. Особенностью этой структуры является то, что позиции A и B в ней может занимать огромное множество разных по размеру и заряду катионов. В зависимости от того, какие атомы используются при построении перовскита, можно варьировать свойства материала, добиваясь сверхпроводимости, спинового транспорта, гигантского магнитосопротивления.

В качестве источника сегнетоэлектричества в перовскитах выступает механизм одиночных пар электронов, относящихся к катиону A.

Отличия от идеальной структуры перовскита могут быть вызваны ионным смещением, химическим упорядочением, наклоном октаэдров $BO_6$ и комбинациями вышеперечисленного [55]. Как правило, эти искажения минимальны, и кубическая структура сохраняется. При достаточной степени искажения происходит отклонение от орторомбической симметрии и структура может становиться псевдокубической. Для описания структуры искаженных перовскитов часто применяется та же терминология, что и для идеальных с приставкой псевдо- и используется индекс «$_p$» ($[\ldots]_p$) [56].

Для определения стабильности перовскитной фазы с заданным набором анионов и катионов был предложен фактор толерантности Гольдшмидта. Наряду с параметрами ячейки он характеризует симметрию перовскита, влияющую на его диэлектрические свойства.

Известно, что, у перовскитов, обладающих структурой $ABX_3$ катионы A и B находятся в 12- и 6-координационном окружении соответственно. Как правило, катион A обладает большим ионным радиусом. Анионы (обычно ионы кислорода) имеют в своем окружении 2 B и 4 A катиона. То есть, исходя из рисунка 1.9 можно сказать, что для наличия контакта между ионами A, B, X сумма ионных радиусов $(R_X + R_A)$ должна равняться $\sqrt{2}(R_B + R_X)$.

Гольдшмидт в своей работе [57] ввел понятие фактора толерантности ($t$) для учета допустимых для формирования перовскитной структуры границ размеров катионов

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}, \tag{1.9}$$

Для сложных перовскитов типа $A'_x A''_{1-x} BX_3$ выражение приобретает форму:

$$t = \frac{(1-x)R_{A'} + xR_{A''} + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}, \tag{1.10}$$

В целом значения $t$, близкие к 1, говорят о возможности формирования перовскитной фазы. В случае, например, $MgTiO_3$ (t = 0.81) перовскитная структура не формируется. При $t$ = 1 наблюдается кубическая ячейка, в случае отличия $t$ от единицы, перовскитная структура может сохраняться с понижением симметрии: искажается до тетрагональной, орторомбической или ромбоэдрической.

Понижение симметрии в перовскитах может быть вызвано искажением кислородных октаэдров. В ситуации, когда ионный радиус A слишком мал, для того чтобы занять все выделенное кубической ячейкой пространство, октаэдр скашивается и поворачивается, чтобы уменьшить размер промежутков в

кислородной подрешетке. В работе [58] было показано, что наклон октаэдров зависит от фактора толерантности, температуры и состава. Скос может быть синфазный и противофазный (рисунок 1.10). Вращение октаэдров вызывает изменение угла связи B – O – B, определяющему магнитные взаимодействия (*J*) между магнитными ионами B, запрещенные зоны и т.д.

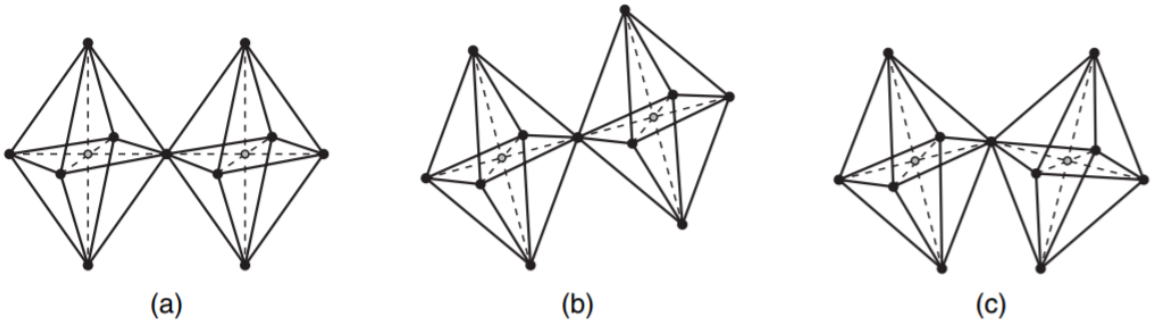


**Рисунок 1.10** Наклон каркаса октаэдров: a) без наклона b) синфазный наклон c) противофазный наклон [59].

Фактор толерантности определяет границы, в которых катионы A в состоянии заполнить промежутки, созданные катионами B. В идеальном перовските параметр решетки описывается уравнением [60]:

$$a_p = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}} + (R_B + R_X), \tag{1.11}$$

Для связи постоянной решетки и фактора толерантности в работе [61] было предложено следующее эмпирические выражение:

$$a_{pred} = 2 * 0.9109(R_B + R_X) + 1.1359t - 0.7785, \tag{1.12}$$

В работе [62] постоянную решетки предложено было вычислять таким образом:

$$a_{pred} = 0.6742 + 0.49533 * (R_A + R_X) + 1.2856(R_B + R_X), \tag{1.13}$$

В работе [63] было показано, что при комнатной температуре перовскиты со значением $0.985 < t < 1.06$, как правило, имеют неискаженную кубическую

структуру с ненаклонёнными октаэдрами. В области $0.964 < t < 0.985$ как правило октаэдры наклонены в противофазе, а при $t < 0.964$ ожидается совмещение синфазного и противофазного наклонов октаэдров. При уменьшении $t$ уменьшается стабильность перовскитной структуры.

### 1.4.2. Структура и свойства феррита висмута

При подсчете $t$ для чистого BFO с ионным радиусом $Bi^{3+}$, равным 1.4 Å, соответствующим 12-координационному окружению, $t$ будет равняться 0.9682 и соответствовать системе с октаэдрами, наклоненными в противофазе. Таким образом, легирование A-подрешетки BFO ионами отличного от $Bi^{3+}$ радиуса приводит не только к химическому сжатию решетки, но и к повороту кислородных октаэдров. Рассмотрим более подробно его структуру.

При комнатной температуре структура $BiFeO_3$ является искаженной ромбической с пространственной группой *R3c* (рисунок 1.11 левая панель).

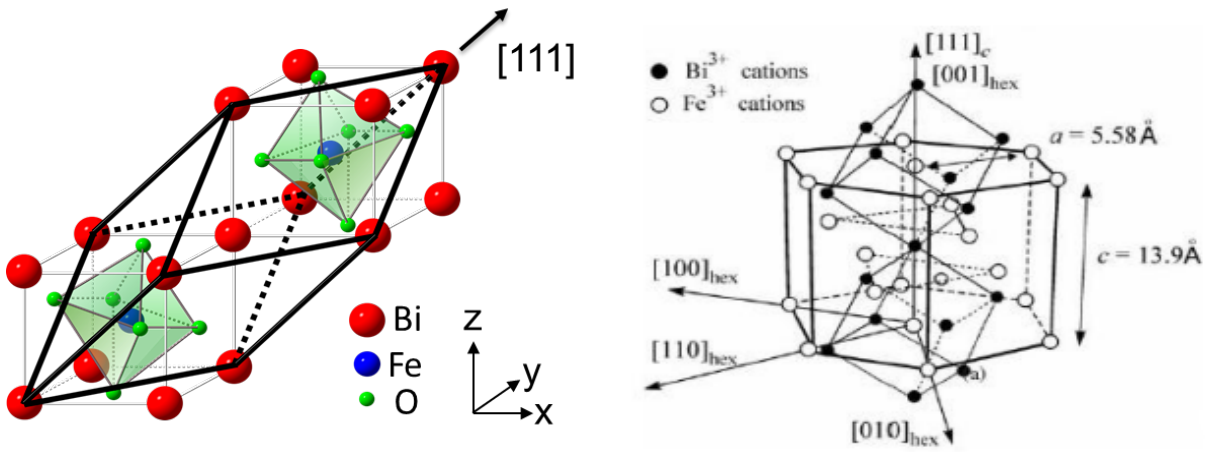


**Рисунок 1.11** Слева - схематическое изображение кристаллической структуры перовскита $BiFeO_3$ (пр.гр. *R3c*) в ромбоэдрическом представлении; справа - схематическое изображение ячейки $BiFeO_3$ в гексагональном представлении.

Параметры ромбоэдрической решетки $a$ = 5.59 Å и $\alpha$ = 60.68°. Такая искаженная структура дает возможность проявления спонтанной поляризации [64]. Также часто используется представление структуры в виде псевдокубической

решетки, с углом $\alpha$, близким к 90°. Угловые позиции заняты ионами висмута, а в центре куба располагается переходный ион Fe, в центрах граней располагается кислород. Угол Fe – O – Fe влияет на магнитное взаимодействие и перекрытие орбиталей Fe и O, определяя температуру и магнитного упорядочения и тип дальнего магнитного порядка.

Каждый спин иона $Fe^{3+}$ окружен шестью антипараллельными спинами ближайших соседей Fe. В результате этого получается, что магнитные моменты $Fe^{3+}$ взаимодействуют ферромагнитно внутри псевдокубических плоскостей $(111)_p$ и антиферромагнитно между смежными плоскостями, приводя к G-типу антиферромагнетизма [65]. Объемный BFO – несоизмеримый антиферромагнетик с температурой Нееля ~ 643 K [6].

При изображении ячейки в гексагональном представлении (рисунок 1.11 правая панель) параметры решетки a = 5.59 Å и c = 19.9 Å [65]. Кислородный октаэдр перовскита наклонен [59] и повернут против часовой стрелки вокруг направления $[111]_c$, угол искажения ~ 11 – 14°. Причиной смещения $Bi^{3+}$ и $Fe^{3+}$ от центросимметричных позиций может выступать одиночная пара от висмута. Таким образом, появляется две неэквивалентных связи в октаэдре Fe – O с длинами 1.94 Å и 2.12 Å. Несимметричное октаэдрическое окружение вызывает поляризацию с осью вдоль направления $[001]_{hex}$ ($[111]_c$), и при комнатной температуре $BiFeO_3$ проявляет соразмерные сегнетоэлектрические свойства [66]. Спонтанная поляризация монокристалла вдоль направления [111] при 77 K составляет около 6 мкКл/см$^2$ [66], однако значительный ток утечки является препятствием для широкого практического применения этого соединения. Сегнетоэлектрическая температура Кюри равна 1103 K [6].

### 1.4.3. Пространственная спин-модулированная структура

В опубликованной в 1982 году работе [67] авторы использовали метод нейтронной дифракции высокого разрешения для изучения мультиферроика $BiFeO_3$. При использовании времяпролетного нейтронного дифрактометра с

разрешением $\Delta d/d \approx 5*10^{-4}$ была обнаружена принципиально новая дифракционная картина. На основе полученных данных авторы предложили модель магнитной структуры феррита висмута: магнитную циклоиду с очень длинным периодом в $\lambda = 62 \pm 2$ нм, распространяющуюся вдоль направления [110], не наблюдавшуюся ранее в оксидах. Позже, в работах Залесского и Звездина [68] такая магнитная структура получила название «пространственная спин-модулированная структура (ПСМС)», которым мы и будем пользоваться в дальнейшем.

Такое спиральное вращение приводит к подавлению суммарной намагниченности и, таким образом, препятствует линейному магнитоэлектрическому эффекту [69,70]. Исследования спин-модулированной структуры BFO продолжают оставаться актуальными и ведутся с помощью нейтронной дифракции, мессбауэровской спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и других методов.

Для улучшения магнитных свойств были предприняты попытки развернуть магнитную спираль с помощью приложения магнитного поля [71] в 18 Тл, применения физических деформаций и химического замещения [72,73] различными элементами. Также исследовались низкоразмерные объекты: тонкие пленки [74,75], нанопровода [76,77], нанопорошки [78,79], в которых благодаря отсутствию одного или двух измерений пространственная спин-модулированная спираль разрушалась внутри объекта и на поверхности образовывались некомпенсированные спины.

Наличие этой структуры определяет и магнитные свойства соединения: так как спонтанный магнитный момент периодически меняет свой знак, в среднем, в объеме периода циклоиды он равен нулю, что препятствует возникновению линейного магнитоэлектрического эффекта в этом соединении [80]. Только 20 лет спустя эти результаты привлекли интерес научного сообщества при изучении магнитоэлектрического эффекта как характеристики межатомных взаимодействий

в веществе. Работа над разрушением магнитной циклоиды оказалась необходимой для прикладного применения мультиферроика феррита висмута.

В процессе работы над разрушением циклоиды было выделено три основных направления поисков:

1. Легирование [72]
2. Воздействие внешнего магнитного поля [71]
3. Работа над уменьшением линейных размеров образца [81]

Первая теоретическая интерпретация пространственной спин-модулированной структуры была предложена в 1995 году в работе [82].

### 1.4.4. Параметр ангармонизма спин-модулированной структуры

Существует две основных причины появления спин-модулированной структуры. Первая это существование анизотропных релятивистских взаимодействий, вторая – соперничество магнитных обменных взаимодействий в кристалле. Для реализации первого случая необходима специфическая симметрия, вторая же менее требовательна и преобладает в большинстве модулированных структур [83].

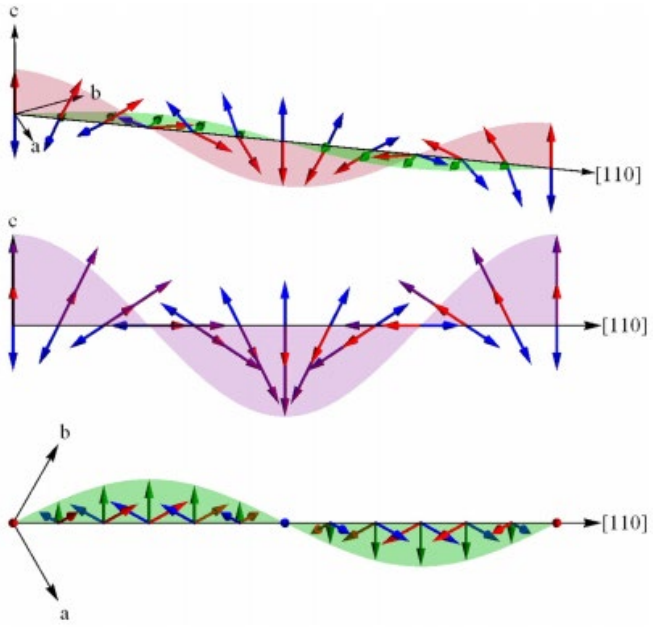


**Рисунок 1.12** Магнитная структура $BiFeO_3$. Красные и синие стрелки - противоположные магнитные моменты $\boldsymbol{M}_i$ двух подрешеток, состояших из соседних атомов железа. Фиолетовые и зеленые стрелки изображают антиферромагнитный вектор $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{M}_1 - \mathbf{M}_2$ и локальный ферромагнитный момент $\boldsymbol{M} = \boldsymbol{M}_1 + \boldsymbol{M}_2$, соответственно, проявляющиеся из-за наклона относительно плоскости циклоиды.

Благодаря большому в сравнении с кристаллической решеткой периоду пространственной спин-модулированной структуры, мы для описания можем использовать стандартный феноменологический подход, предполагающий пространственно-равномерное направление спинов с усреднением по кристаллу. Как уже было указано ранее, $BiFeO_3$ обладает ромбоэдрически искаженной структурой перовскита с пространственной группой *R3c* ниже температуры Кюри и постоянными решетки $a$ = 5.585 Å и c = 13.884 Å при комнатной температуре. Магнитный порядок характеризуется ферро- и антиферромагнитными векторами

$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{V_0^{-1}} \sum_{\boldsymbol{i=1}}^{\boldsymbol{6}} \boldsymbol{M_i}, \qquad (1.14)$$

$$\boldsymbol{l} = V_0^{-1} \sum_{i=1}^{6} (-1)^i \boldsymbol{M}_i \,, \tag{1.15}$$

где $\boldsymbol{M}_\mathrm{i}$ – магнитные моменты шести ионов $Fe^{3+}$ в ячейке объема $V$.

Фазовый переход при Температуре Кюри заключается в небольшом изменении позиций атомов, вызывающем спонтанную поляризацию вдоль оси z, параметром электронного порядка которой является $P_\mathrm{z}$. Нас же интересует антиферромагнитный вектор $\boldsymbol{l}$, являющийся определяющим параметром порядка магнитной системы. Используем инвариант Лифшица

$$f_L = -\alpha\left(l_x \partial_x l_z + l_y \partial_y l_z\right) \tag{1.16}$$

Изучим спиновую циклоиду и ее параметры, основываясь на производной ($\nabla L_i$) и членах анизотропии, игнорируя небольшое отклонение от плоскости циклоиды [82,84]. Соответствующее уравнение плотности свободной энергии запишем в виде:

$$f = f_{exch} + f_L + f_{an}$$

$$= A \sum_{i=x,y,z} (\nabla l_\mathrm{i})^2 - \alpha \boldsymbol{P} \cdot [\boldsymbol{l}\,(\nabla \cdot \boldsymbol{l}) + \boldsymbol{l} \times (\nabla \times \boldsymbol{l})] - K_u l_z^2 \,, \tag{1.17}$$

где $M_0$ – величина вектора намагниченности $\boldsymbol{M}_\mathrm{i}$ подрешеток, $\boldsymbol{P}$ – вектор спонтанной поляризации, а $\boldsymbol{l} = (\boldsymbol{M}_1 - 3\,\boldsymbol{M}_2) \,/\, 2\boldsymbol{M}_0$ – единичный антиферромагнитный вектор. Первый член суммы описывает обменное взаимодействие с постоянной обменной жесткости $A$, второй – инвариант Лифшица с неоднородной магнитоэлектрической постоянной релятивистского обменного взаимодействия α, а последний член описывает влияние одноосной анизотропии м постоянной магнитной анизотропии $K_\mathrm{u}$.

Представим **l** в сферических координатах:

$$l_x = \boldsymbol{l} \sin\theta \cos\varphi \,, \tag{1.18}$$

$$l_y = \boldsymbol{l} \sin\theta \sin\varphi\,, \tag{1.19}$$

$$l_z = \boldsymbol{l} \cos\theta\,, \tag{1.20}$$

где $\theta$ и $\varphi$ – полярный и азимутальный углы, и запишем члены уравнения (1.17) в виде:

$$f_{exch} = A \sum_{i,j} \left(\partial_i l_j\right)^2 = A[(\nabla\theta)^2 + \sin^2\theta\,(\nabla\varphi)^2], \tag{1.21}$$

$$f_L = \alpha P_z \left(l_x \partial_x l_z + l_y \partial_y l_z - l_z \partial_x l_x - l_z \partial_y l_y\right) =$$

$$= -\alpha P_z [\cos\varphi\,(\partial_x\,\theta) + \sin\varphi\left(\partial_y \theta\right) - \sin\theta\cos\theta\,(\sin\varphi\,(\partial_x \varphi)$$

$$- \cos\varphi\,(\partial_y\,\varphi)), \tag{1.20}$$

$$f_{an} = -K_u l_z^2 = -K_u \cos^2\theta\,, \tag{1.21}$$

Получим уравнения Эйлера-Лагранжа для $f\ (\theta, \varphi, \partial_i\theta, \partial_i\varphi)$:

$$2A(\nabla^2\theta) + 2\alpha P_z \sin^2\theta \left(\sin\varphi\,(\partial_x\varphi) - \cos\varphi\left(\partial_y\varphi\right)\right)$$
$$- \sin 2\theta\,(A(\nabla\varphi)^2 + K_u) = 0, \tag{1.22}$$

$$2A\nabla\cdot\left(\sin^2\theta\,(\nabla\varphi)\right) - 2\alpha P_z \sin^2\theta \left(\sin\varphi\,(\partial_x\theta) - \cos\varphi\left(\partial_y\theta\right)\right) = 0. \tag{1.23}$$

Решением будет:

$$\nabla\varphi = \mathbf{0}, \sin\varphi\,(\partial_x\theta) - \cos\varphi\left(\partial_y\theta\right) = 0, \tag{1.24}$$

$$\varphi = const = \arctan\left(\frac{\partial_y\theta}{\partial_x\theta}\right), \tag{1.25}$$

$$2A(\nabla^2\theta) - K_u \sin 2\theta = 0. \tag{1.26}$$

Таким образом мы получаем структуру спиновой циклоиды, с плоскостью, определенной осью $z$ и направлением в плоскости $(xy)$. Из уравнения (1.26) мы получаем в общем случае нелинейную зависимость угла θ. При вращении системы

координат $\theta\,(x,y)\;=\;\theta\,(r)$ (так что циклоида расположена в плоскости (*rz)*) уравнение (1.26) может быть переписано в виде:

$$2A\frac{d^2\theta}{dr^2}\;-\;K_u\sin 2\theta\;=\;0. \tag{1.27}$$

Это уравнение синус-Гордона для нелинейного осциллятора, и оно имеет два решения в зависимости от знака $K_{\text{u.}}$

$$\varphi=\begin{cases}\theta, & K_u<0\\ \theta+\dfrac{\pi}{2}, & K_u>0\end{cases} \tag{1.27a}$$

В обоих случаях уравнение можно свести к

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2}\;-\;\frac{\varepsilon}{2}\sin 2\varphi\;=\;0, \tag{1.28}$$

где $\varepsilon\;=\;|K_u|\;/\;A$. При интегрировании получаем решение в виде:

$$\left(\frac{d\varphi}{dr}\right)^2+\;\varepsilon\sin^2\varphi\;=\;C, \tag{1.29}$$

$$\frac{d\varphi}{dr}\;=\;\pm\sqrt{\frac{\varepsilon}{m}}\sqrt{1\;-\;m\sin^2\varphi}\,, \tag{1.30}$$

$$r\,(\varphi)=\;\pm\sqrt{\frac{m}{\varepsilon}}F\,(\varphi,m), \tag{1.31}$$

где $C$ – постоянная интегрирования, $m\;\equiv\;\frac{\varepsilon}{C}\;=\;\frac{|K_u|}{AC}$ и $F\,(\theta,m)\;=\;\int_0^{\theta}\frac{d\theta\prime}{\sqrt{1-m\sin^2\theta\prime}}$ – неполный эллиптический интеграл первого рода с параметром $m$. Получаем период циклоиды:

$$\lambda\;=\;r\,(2\pi)-\;r\,(0)=\;4\sqrt{\frac{m}{\varepsilon}}K(m), \tag{1.32}$$

где $K(m) = F\left(\frac{\pi}{2}, m\right) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\theta}{\sqrt{1-m\cos^2\theta}}$ – полный эллиптический интеграл первого рода. Параметр ангармонизма может быть получен из этого уравнения при заданных λ и ε. Также важно обратить внимание, что $m = 0$ при $K_u = 0$ и стремится к 1 при $|K_u| >> A$.

Угол $\varphi$ можно выразить через амплитуду функции Якоби как обратную неполному эллиптическому интегралу:

$$\varphi(r) = F^{-1}\left(\pm\sqrt{\frac{\varepsilon}{m}}r, m\right) = \pm am\left(\sqrt{\frac{\varepsilon}{m}}r, m\right). \quad (1.33)$$

Два варианта выбора знака отражают направление вращения спинов в циклоиде. Выбираем положительный знак:

$$\theta = \begin{cases} am\left(\sqrt{\frac{|K_u|}{Am}}r, m\right), & K_u < 0 \\ am\left(\sqrt{\frac{K_u}{Am}}r, m\right) - \frac{\pi}{2}, & K_u > 0 \end{cases} \quad (1.34)$$

Форма ангармонической циклоиды может быть получена в терминах эллиптической функции Якоби,

$$\frac{L_z}{L} = \cos\varphi = cn\left(\sqrt{\frac{\varepsilon}{m}}r, m\right) \quad (1.35)$$

$$\frac{L_r}{L} = \sin\varphi = sn\left(\sqrt{\frac{\varepsilon}{m}}r, m\right) \quad (1.36)$$

Для анизотропии типа «легкая плоскость» *($K_u > 0$)* [89] и

$$\frac{L_z}{L} = \cos\left(\varphi - \frac{\pi}{2}\right) = sn\left(\sqrt{\frac{\varepsilon}{m}}r, m\right) \quad (1.37)$$

$$\frac{L_r}{L} = \sin\left(\varphi - \frac{\pi}{2}\right) = -cn\left(\sqrt{\frac{\varepsilon}{m}}r, m\right) \quad (1.38)$$

для анизотропии типа «легкая ось» *($K_u < 0$)*. С использованием λ и уравнения (1.32) можно переписать как:

$$\frac{L_z}{L} = cn\left(\frac{4K(m)}{\lambda}r, m\right), \frac{L_r}{L} = sn\left(\frac{4K(m)}{\lambda}r, m\right) \quad (1.39)$$

для анизотропии типа «легкая плоскость» и

$$\frac{L_z}{L} = sn\left(\frac{4K(m)}{\lambda}r, m\right), \frac{L_r}{L} = -cn\left(\frac{4K(m)}{\lambda}r, m\right) \quad (1.40)$$

для анизотропии типа «легкая ось».

### 1.4.5. Анизотропия типа «легкая ось» и «легкая плоскость»

Фазы типа «легкая ось» и «легкая плоскость» для соединений типа $BiFeO_3$ теоретически были обнаружены в работе [85] о несоизмеримых структурах в одноосных магнитных сегнетоэлектриках. Переход между ними аналогичен спин-флопу в антиферромагнетиках и может индуцироваться в том числе магнитным полем.

Так как спонтанная намагниченность $M_s = |\boldsymbol{M}|$ фиксируется внутри- и межатомным обменом, мы можем выразить энергию анизотропии через углы намагниченности φ и θ. Выберем систему координат, записав намагниченность как

$$\boldsymbol{M} = M_s\left(\sin\theta\cos\varphi\,\boldsymbol{e_x} + \sin\theta\sin\varphi\,\boldsymbol{e_y} + \cos\theta\,\boldsymbol{e_z}\right) \quad (1.41)$$

Причем, единичные векторы $\boldsymbol{e_x}$, $\boldsymbol{e_y}$, $\boldsymbol{e_z}$ не обязательно совпадают с кристаллографическими осями a, b и c. В простейшем случае уравнение энергии анизотропии магнита объема *V* будет записываться в виде:

$$E_a = K_1 V \sin^2\theta\,, \quad (1.42)$$

где *V* – объем магнита, а $K_1$ – константа одноосной анизотропии первого или второго порядка. Уравнение (1.42) дает упрощенную, но эффективную модель анизотропии, применимую не только к распространенным жестким магнитам, в

случае которых анизотропия низшего порядка дает определяющий вклад в анизотропию, но и более сложным случаям. Действительно, одним из ограничений (1.42) является исключение членов более высокого порядка, таких как $\sin^4\theta$. Это приводит к тому, что для кубических магнитов $K_1 = 0$ и использование выражений для одноосной анизотропии требует дальнейшего обоснования. Другая проблема - изначально неизвестная ось симметрии. В магнитах с одноосной кристаллической структурой ось симметрии ($\theta = 0$) соответствует кристаллографической оси c, тогда как $\theta = \pi/2$ обозначает базисную плоскость или плоскость (ab). В малых частицах с кубической кристаллической структурой, но вытянутой формы, ось симметрии параллельна длинной оси (оси «формы» частицы). Поликристаллические магниты имеют пространственно-изменяющуюся ось симметрии $\boldsymbol{n}$(r), и для них удобно заменить $K_1 V \sin^2\theta$ на $K_1(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{M})^2/M_s^2$.

Физическая интерпретация (1.42) зависит от знака $K_1$: в случае, когда $K_1 > 0$, энергия становится минимальной при $\theta = 0;\ \pi$, так что легкая ось оказывается параллельна оси симметрии, - так называемой случай анизотропии «легкая ось». В случае, когда $K_1 < 0$, энергия становится минимальной при $\theta = \pi/2$ и вектор может вращаться в базисной плоскости. Такой случай относят к анизотропии типа «легкая плоскость».

При учете членов более высокого порядка для (1.42) можно записать плотность энергии анизотропии в виде:

$$\frac{E_a}{V} = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta + K_3 \sin^6\theta, \qquad (1.43)$$

где $K_2$ и $K_3$ – вторая и третья константы анизотропии. На рисунке 1.13 приведены энергетические ландшафты, соответствующие разным типам одноосной анизотропии согласно (1.43). На нижней части рисунка показаны ландшафты, на которые было оказано влияние членов четвертого и шестого порядка.

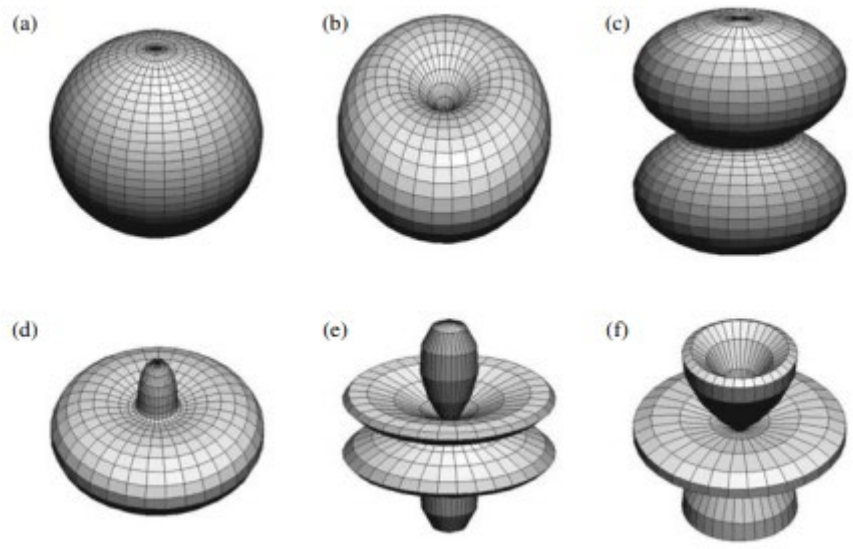


**Рисунок 1.13** Энергетические ландшафты одноосной анизотропии для случаев (a) изотропности, (b) – «легкая ось», (c) «легкая плоскость», (d) «легкий конус», (e-f) – влияние членов шестого порядка в (1.43).

Сколько членов необходимо для описания магнитной анизотропии и что определяет величины констант анизотропии? Экспериментальные данные, как правило, демонстрируют значительное уменьшение влияния членов более высокого порядка, но встречаются и исключения. Обычно члены более высокого порядка дают значительный вклад (нижняя строка рис. 1.13) в случае, когда члены более низкого порядка дают вклады разного знака. Так, например, в случае присутствия двух подрешеток, дающих взаимоподавляющие вклады в общую энергию или при зависимости знака $K_1$ от температуры.

Итак, как мы уже выяснили, одноосные магнитные структуры с положительной константой анизотропии $K_1$ и нулевыми членами более высокого порядка имеют анизотропию типа «легкая ось», так как предпочтительное направление вектора намагниченности в нулевом поле у них располагается параллельно оси симметрии магнита (рис. 1.13 (b)). При смене знака $K_1$ на отрицательный мы получаем анизотропию типа «легкая плоскость». При добавлении в уравнение (1.43) члена четвертого порядка с $K_2$ мы получаем возможность существования различных спиновых конфигураций при отсутствии

поля. Если оба члена $K_1$ и $K_2$ положительны, то $\theta = 0$ и мы наблюдаем анизотропию типа «легкая ось», если же оба отрицательны, мы наблюдаем анизотропию $\theta = {}^{\pi}/_{2}$ типа «легкая плоскость». В том случае, когда $K_1 < 0$ и $K_2 > -\frac{1}{2}K_1$ одновременно, мы наблюдаем анизотропию типа «легкий конус» [86]. Более того, в остальных случаях мы можем наблюдать ситуацию сосуществования анизотропии типа «легкая ось» и «легкая плоскость» (рисунок 1.14)

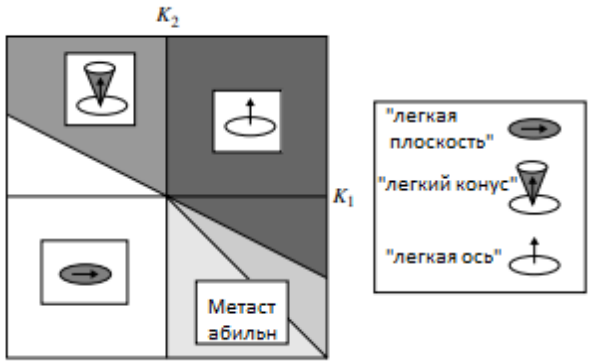


**Рисунок 1.14** Типы одноосной анизотропии в плоскости $K_1 - K_2$.

Угол между осью z и осью легкой намагниченности можно получить из уравнения:

$$\theta_c = \arcsin\sqrt{\frac{|K_1|}{2K_2}} \qquad (1.44)$$

В общем случае, температурные зависимости $K_1$ и $K_2$ не обязаны совпадать и, как правило, $K_2$ при повышении температуры спадает гораздо быстрее. Благодаря этому при нагреве некоторых магнитных материалов мы можем наблюдать смену типа одноосной анизотропии, так называемый спин-реориентационный переход. Также этот спин-реориентационный переход был обнаружен у феррита висмута под воздействием электрического поля [87], изменении толщины пленок [88], легировании хромом позиций железа [89].

## 1.5. Накопленный опыт исследования ПСМС в соединениях на основе BFO

### 1.5.1. Методы исследования ПСМС

Помимо нейтронной дифракции для исследования ПСМС используются ЯМР и мессбауэровская спектроскопия. Мессбауэровские спектры анализируются с целью восстановления профиля сверхтонких полей на ядрах $^{57}$Fe [90], что, однако, является решением обратной задачи. В случае же ЯМР-спектроскопии при измерении спектра получается профиль распределения полей на ядрах железа без необходимости дальнейшей обработки. Если длину периода циклоиды можно узнать только с помощью нейтронной дифракции, то все остальные параметры определяются ЯМР- и мессбауэровской спектроскопией.

Косвенно о состоянии ПСМС могут свидетельствовать данные рентгеноструктурного анализа, так как ортогональная фаза не может сосуществовать с ПСМС и данные магнитометрии, свидетельствующие о появлении магнитного момента за счет модификации или разрушения ПСМС.

В случае ЯМР-спектроскопии несоизмеримая пространственная спин-модулированная структура типа циклоиды дает характерную форму спектра, изображенную на рисунке 1.15, зависящую от типа анизотропии и величины параметра ангармонизма. В общем случае, этот спектр представлен в виде структуры с двумя максимумами, отвесными внешними стенами и перевалом посередине. Эта характерная форма проявляется только в случае наличия анизотропного вклада сверхтонких полей, а в случае его отсутствия, т.е. изотропного распределения, наблюдается одиночная линия (рис. 1.15, 1 столбец). В таком случае, если начала всех АФМ векторов циклоиды совместить параллельным переносом в одной точке, они опишут идеальную окружность. Когда вместо окружности наблюдается эллипс, а углы между соседними АФМ векторами одинаковы, мы наблюдаем картинку из второго столбца: это симметричный спектр с двумя максимумами, причем их наличие сигнализирует о присутствии

анизотропной составляющей, а их симметричность – о том, что параметр ангармонизма *m* равен нулю, то есть ПСМС типа циклоида в данном случае гармонична. Если же углы между соседними АФМ векторами перестают быть одинаковыми и у АФМ векторов начинает проявляться преимущественное направление, например, как в третьем столбце, вдоль оси распространения циклоиды, то циклоида становится ангармоничной с типом анизотропии «легкая ось», а на ЯМР-спектре можно увидеть, что правый, более высокочастотный спектр, соответствующий большим полям, начинает преобладать над левым, в вырожденном случае (четвертый столбец), когда все АФМ вектора направлены вдоль направления распространения циклоиды, спектр приобретает вид одиночной линии, расположенной на частоте правого максимума. В случае второго типа анизотропии, «легкой плоскости» АФМ вектора оказываются преимущественно направленными перпендикулярно направлению распространения циклоиды, вдоль оси спонтанной поляризации ***P,*** а на ЯМР-спектре набирает большую интенсивность левый пик, в вырожденном случае – остается одиночная линия, расположенная на частоте левого максимума.

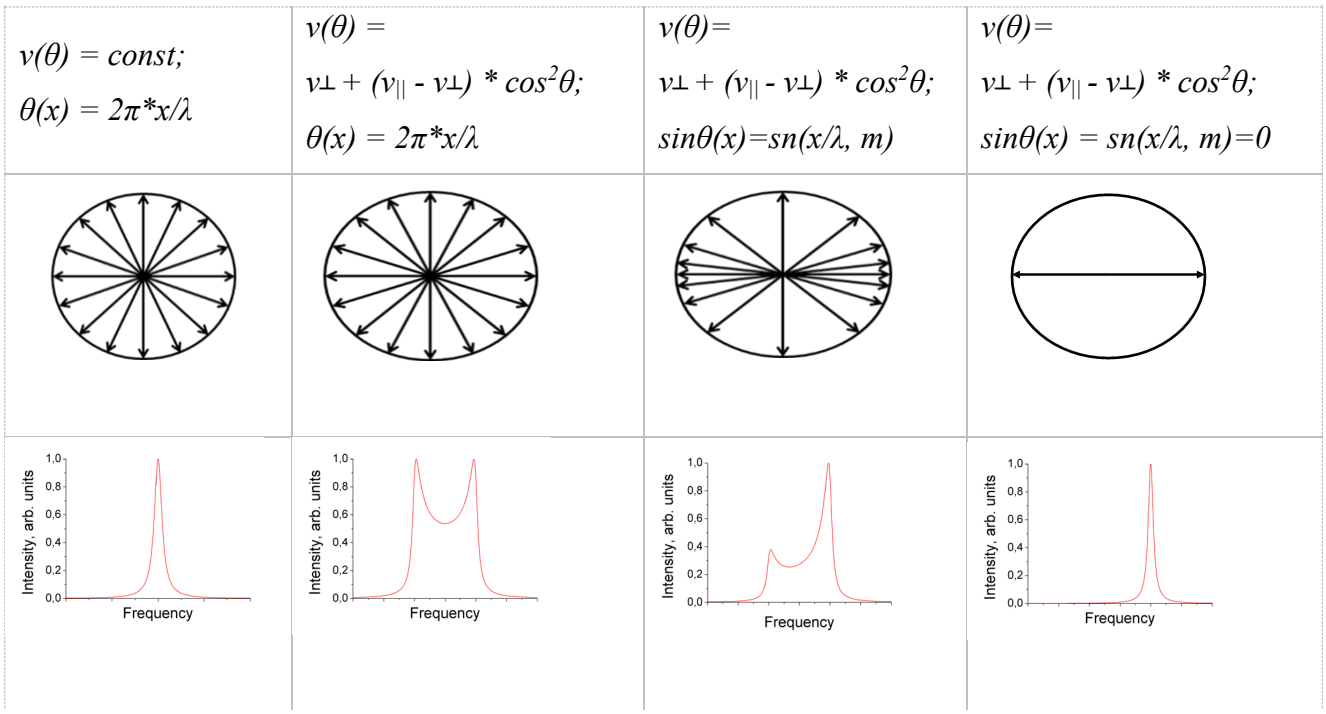


**Рисунок 1.15** Вид ЯМР-спектра в зависимости от типа анизотропии и величины параметра m. Сверху вниз: тип анизотропии и зависимость θ(x); зависимость I(θ); схематическое представление вектора магнитного момента; форма линии ЯМР-поглощения.

Если мысленно разбить ЯМР-спектр на полосы $f + \delta f$, то каждой полосе будут соответствовать атомы железа с АФМ моментом, повернутым на $\theta + \delta\theta$ угол. То есть ЯМР-спектр при знании типа несоизмеримой структуры является наглядной иллюстрацией пространственной ориентации АФМ векторов.

### 1.5.2. Влияние замещения висмута на $La^{3+}$

Первая задача, которая решается легированием феррита висмута, это избавление от побочных фаз, образующихся при синтезе, так как в большинстве случаев помимо самого феррита висмута в образце присутствуют ферриты более высокого порядка. Эта задача успешно решается с помощью легирования феррита висмута лантаном [91]. Благодаря близости значений ионных радиусов висмута и лантана, а также их одинаковой валентности, лантан максимально бережно замещает атомы висмута, сохраняя ромбоэдрическую ($R3c$) структуру вплоть до ее

разрушения в диапазоне 15 – 25% замещения [92]. Внедрение ионов редкоземельных элементов в структуру феррита висмута может повлиять на константу анизотропии и при определенных условиях сделать присутствие ПСМС энергетически невыгодным. Первые исследования влияния замещения висмута лантаном начали проводить уже в 80-е годы прошлого века. Легирование уже 15% лантана снизило поле, необходимое для разрушения ПСМС [92–94], более чем в 2 раза и позволило избежать появления попутных фаз при синтезе [95], а саму ПСМС наблюдали с помощью ЯМР-спектроскопии в работе [96]. Впервые феррит висмута, легированный лантаном, уже был исследован в 2003 году с помощью ЯМР-спектроскопии в нулевом поле [96], однако с довольно большим шагом по концентрации: {0; 0.1; 0.2; 0.9 и 1.0}. Авторы наблюдали процесс разрушения ПСМС по мере увеличения степени легирования феррита висмута лантаном с $x$ = {0; 0.1; 0.2} и было продемонстрировано, как характерная для циклоиды линия с двумя максимумами трансформируется в широкий одиночный максимум при замещении 20%, соответствующий однородному антиферромагнитному состоянию. В этом же диапазоне наблюдается структурный переход из ромбоэдрической фазы в орторомбическую примерно при 15 – 20% замещения [95,97]. Также было обнаружено, что параметр ангармонизма для 10% легированного лантаном феррита висмута меньше, чем для чистого феррита висмута, но тип анизотропии «легкая ось» сохраняется.

Макроскопические магнитные свойства BFO, подавленные за счет присутствия циклоиды начинают высвобождаться начиная с 17% замещения [92]: присутствующая до 15% небольшая остаточная намагниченность интерпретируется как переворот свободных кристаллов вдоль поля, а более 15% – уже за счет разрушения ПСМС. Спонтанная намагниченность до 17% равна нулю, а после демонстрирует линейный рост по мере увеличения уровня легирования, который говорит о вероятном разрушении ПСМС.

Однако, при модификации ПСМС путем легирования лантаном необходимо учитывать, что, улучшая магнитные свойства за счет структурного перехода,

можно инициировать переход в параэлектрическое состояние при ~25% замещения [98]. То есть в реальности диапазон замещений, при котором будет действовать большой магнитоэлектрический эффект, видимо, очень узок и при недостаточном уровне слишком ослаблена его ферромагнитная составляющая, а при избыточном – сегнетоэлектрическая.

### 1.5.3. Влияние замещения висмута на $Sr^{2+}$

В отличие от других замещающих ионов, $Sr^{2+}$ обладает ионным радиусом очень близким к ионному радиусу $Bi^{3+}$, за счет чего искажение кристаллической решетки по сравнению с исходным соединением ожидается минимальным. Также у него отсутствует магнитный момент, соответственно, он не будет взаимодействовать с моментами атомов железа, составляющими ПСМС. Однако, в отличие от остальных рассмотренных случаев, в данном случае мы имеем дело с гетеровалентным замещением, которое вызывает образование вакансий кислорода и может привести к появлению четырехвалентного и двухвалентного железа для сохранения электронейтральности [99]. Однако, большинство работ, в которых используется метод мессбауэровской спектроскопии, наиболее очевидно определяющей валентность железа, говорят о подавляющем преобладании $Fe^{3+}$ [100,101].

Обнаружено, что уже замещение 5% висмута стронцием приводит к исчезновению примеси $Bi_2Fe_4O_9$, а при замещении 10% начинают формироваться области с орторомбической структурой [102,103], и две эти фазы сосуществуют вплоть до 15% замещения [100] или, по другим данным, к 20% [104] замещения образцы уже обладают кубической структурой по всему объему.

Влияет ли на кристаллическую структуру и магнитные свойства существование вакансий кислорода – спорный вопрос, так как в работе [105] были исследованы образцы, прошедшие отжиг в кислороде и бескислородной атмосфере, имеющие, соответственно, разное количество вакансий, а различий в магнитных свойствах этих образцов обнаружено не было. С другой стороны, в

работе [100] авторы показали, что увеличение количества вакансий по мере увеличения степени легирования феррита висмута стронцием ведет к появлению все большего количества атомов железа в тетрагонально-пирамидальном окружении вместо октаэдрического, изменяя угол связи Fe – O – Fe в пользу улучшения макроскопических магнитных свойств. В работе [103] показано постепенное проявление магнитных свойств за счет увеличения числа кислородных вакансий и локальных искажений ромбоэдрической структуры.

Согласно [106], само по себе наличие вакансий кислорода не может значительно модифицировать ПСМС, с другой стороны, замещение в A-подрешетке может привести к такому изменению константы анизотропии, что ПСМС станет энергетически невыгодной за счет разницы между ионными радиусами гостевого и замещающего атомов [107]. В случае замещения стронцием и этот вариант исключается из-за близкого значения ионных радиусов. Вероятно, появление вакансий оказывает косвенное воздействие на ПСМС за счет образования позиций железа в пирамидальном окружении.

Единичные исследования ПСМС методом мессбауэровской спектроскопии указывают на вероятное разрушение структуры при достижении 10% уровня легирования стронцием [108] (хотя при этом на восстановленном распределении полей авторы наблюдают сложную структуру), а также на тот факт, что вероятно атомы стронция расположены в соединении неравномерно [109].

### 1.5.4. Влияние замещения висмута на $Tb^{3+}$

С помощью меньшего ионного радиуса $Tb^{3+}$ можно получить эффект химического давления (эквивалент ~ 5 ГПа) и посмотреть его влияние на ПСМС. В работе [110] при исследовании тонких пленок феррита висмута, легированного тербием, авторы пришли к выводу, что, в то время как остаточная поляризация и поляризация насыщения в диапазоне от 0 до 15% замещения висмута тербием изменяются, ПСМС остается неизменной. В работе [111], проведенной, правда, при

совместном замещении с лантаном (10% лантана) в диапазоне до 30% замещения тербием на порошковом образце, авторы пришли к выводу, что кристаллическая структура сохраняется, а при 7.5% замещения тербием появляется магнитоэлектрическое взаимодействие при комнатной температуре. Что касается кристаллической структуры, в работе [112] был обнаружен переход из фазы *R3c* в орторомбическую *Pnma* к 20% замещения тербием с сосуществованием двух фаз между 10% и 15% замещения, что позже подтверждается в работе [113] с уточнением границ сосуществования фаз до 10 – 12.5% и, с некоторым допущением, в [114] (12.5 – 15%). Также авторы последней статьи наблюдали значительное улучшение магнитных свойств, что связывают с разрушением ПСМС и высвобождением «запертого магнитного момента». Исследование, проведенное методом рамановской спектроскопии и магнитометрии на образцах с замещением 5, 10 и 15%, представляющих собой, однако, нанокристаллы с линейным размером меньше периода циклоиды, показало улучшение магнитных свойств, что авторы опять же связывают с «высвобождением» магнитного момента из ПСМС, не уточняя, что именно происходит с самой ПСМС и обнаруживают уменьшение тока утечки, вероятно, за счет уменьшения кислородных вакансий. Впрочем, в этой же работе [115] авторы, совмещая нейтронографию, рентген и магнитометрию, приходят к выводу, что улучшение магнитных свойств серии начинает происходить еще до появления орторомбической фазы при наличии ПСМС.

Другим фактором, влияющим на ПСМС при замещении висмута тербием, может оказаться большой магнитный момент иона тербия [116], который с одной стороны, может формировать подрешетку и инициировать ферромагнетизм, а с другой – взаимодействовать с магнитными моментами ионов железа, нарушая дальний порядок ПСМС, и влиять на гибридизацию Bi – O, ухудшая сегнетоэлектрические свойства [117].

Исследование литературы по этой серии соединений показывает, что прямого исследования эволюции ПСМС при замещении висмута тербием не проводилось, а заключения о ее состоянии делают на основе косвенных данных,

что может быть некорректно, так как в большинстве статей исследуются не объемные образцы, а наночастицы, нанокристаллы и тонкие пленки с линейными размерами близкими или даже меньше периода циклоиды, что может вносить свой вклад. Разрешение нейтронографии, проведенной в работе [118], к сожалению не позволило наблюдать циклоиду, ЯМР-спектроскопия ранее не проводилась. Несколько мессбауэровских исследований, проведенных на аналогичных сериях, не ставили перед собой задачу определить параметры ПСМС, а в работе [119], исследующей наночастицы, размер которых контролировался за счет степени легирования тербием, делается неочевидный и потенциально некорректный вывод об отсутствии ПСМС на основе размеров наночастиц менее периода ПСМС.

### 1.5.5. Влияние размера нанокристаллов на ПСМС

Переход к трехмерным наноструктурам запускает действие совершенно других физических эффектов, неприменимых к объемным объектам, и феррит висмута тут не является исключением. Так, например, нанокристаллы феррита висмута при уменьшении размера до 14 нм демонстрируют увеличение магнитного насыщения и даже начинают проявлять свойства суперпарамагнетика [120]. Похожим образом ведут себя нанопровода и нанопорошки [121,122]. Как правило, одним из ключевых факторов при объяснении изменившихся при переходе к наношкале магнитных свойств является возросшее влияние приповерхностных атомов с нескомпенсированными спинами [120].

Когда мы имеем дело с ферритом висмута, возникает вопрос, будет ли эффект поверхности основным эффектом, что будет происходить с ПСМС по мере приближения линейных размеров кристалла к периоду циклоиды. Основываясь на исследовании макроскопических параметров [79] делается предположение о подавлении ПСМС при достижении линейных размеров сравнимых с периодом ПСМС по аналогии с наблюдаемым в тонких пленках [123]. В огромном числе других работ [124–128] разрушение ПСМС за счет уменьшения размера нанообъекта указывается в качестве одной из основных причин проявления

улучшения макроскопических магнитных характеристик, помимо вклада нескомпенсированных спинов [11] и отличного от октаэдрического окружения железа из-за кислородных вакансий [12]. В то же время во всех этих работах выводы делаются на основе исследования макроскопических характеристик, в первую очередь полевой зависимости намагниченности *M(H)*.

Однако, существует несколько исследований, где улучшение макроскопических магнитных характеристик объясняется не разрушением, а неполнотой периода ПСМС в нано-объектах с линейными размерами, не превосходящими период циклоиды [78,129]. В работе [130] авторы не могут дать однозначный ответ, используя рамановскую спектроскопию из-за неоднородного уширения линии. В работах с использованием мессбауэровской спектроскопии во внешнем поле и без внешнего поля [131] было показано наличие ПСМС в объектах размером до 54 нм включительно. В работе [132] авторы наблюдали с помощью мессбауэровской спектроскопии ПСМС в образцах размером 54 нм в широком диапазоне температур и исследовали параметр ангармонизма от 5 К до 300 К. Они обнаружили монотонное снижение параметра ангармонизма по мере повышения температуры, впрочем, при низких температурах, как признают сами авторы, определить параметр ангармонизма с хорошей достоверностью не получилось, что авторы связывают с возможным возникновением состояния «спинового стекла».

# ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) – мощный локальный экспериментальный метод исследования конденсированного состояния вещества, позволяющий изучать кристаллическую, электронную и магнитную структуры твердых тел на микроскопическом уровне. В этой главе будут приведены базовые принципы ЯМР, устройство экспериментальной установки и аспекты применения метода к соединениям на основе BFO.

## 2.1. Основы ЯМР

ЯМР-спектроскопия исследует свойства образца в присутствии магнитного поля. С помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса регистрируются переходы между магнитными энергетическими уровнями ядер (уровни Зеемана), вызываемые радиочастотным излучением.

Основное требование, предъявляемое к ядрам для получения ЯМР-сигнала, является отличное от нуля спиновое квантовое число $I$. При приложении магнитного поля энергетический уровень ядра расщепляется на $2I+1$ подуровня, а разность энергий этих уровней зависит от величины приложенного поля и кристаллографического окружения возбуждаемого ядра. В основном, с помощью ЯМР-спектроскопии наблюдаются спад свободной индукции (Free Induction Decay, FID), спиновое эхо, а также определяются времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации $T_1$ и $T_2$, соответственно.

### 2.1.1. Спад свободной индукции

В случае ядер с угловым моментом $\boldsymbol{I}\hbar$ соответствующий магнитный момент равен

$$\mu = \gamma I\hbar\,, \tag{2.1}$$

где $\gamma$ – гиромагнитное отношение ядра. Энергия уровней Зеемана ядер, на которые воздействует магнитное поле $H_0$, равна

$$E_m = \vec{\mu}\overrightarrow{H_0} = \gamma I_z \hbar H_0 = \gamma m \hbar H_0, \quad (2.2)$$

где $I_z$ – компонента углового момента вдоль направления поля $\overrightarrow{H_0}$, ħ – приведенная постоянная Планка, а $m$ – квантовое число проекции углового момента, варьирующееся от $-I$ до $+I$.

В состоянии теплового равновесия заселенность ядерными спинами зеемановских энергетических уровней подчиняется распределению Больцмана. В случае малых полей и невзаимодействующих спинов макроскопическая намагниченность ориентирована вдоль направления поля и равна

$$M = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)H_0}{3k_B T}, \quad (2.3)$$

где $N$ – количество ядерных спинов, $k_B$ постоянная Больцмана, а $T$ температура.

Движение отдельных магнитных моментов в лабораторной системе координат описывается ларморовской прецессией

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma\overrightarrow{H_0} \quad (2.4)$$

Также и ансамбль из $N$ спинов, создающих макроскопическую намагниченность $\overrightarrow{M}$, описывается ларморовской прецессией:

$$\frac{d\overrightarrow{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma\overrightarrow{H_0} \quad (2.5)$$

Это уравнение описывает прецессию макроскопической намагниченности $\boldsymbol{M}$ ансамбля ядерных спинов вокруг направления магнитного поля с частотой $\omega = \gamma H_0$, называемой ларморовской частотой.

Для определения величины Зеемановского расщепления энергетических уровней ядра используется радиочастотный импульс, отклоняющий макроскопический момент от положения равновесия. После выключения

радиочастотного импульса момент начинает прецессировать вокруг направления поля и создает ЭДС индукции в катушке с образцом, которую мы и считываем в процессе эксперимента в качестве ЯМР сигнала. За счет спин-решеточных и спин-спиновых взаимодействий ЭДС индукции, возникшая за счет прецессии ядерных спинов в катушке, уменьшается со временем. Этот процесс называется спадом свободной индукции (FID) и приведен на рисунке 2.1.

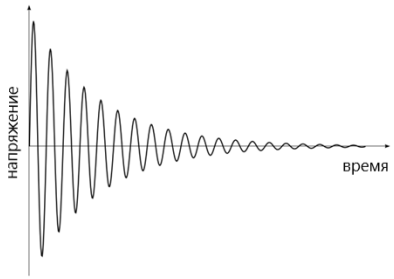


Рисунок **2.1** Спад свободной индукции ЯМР.

### 2.1.2. Вращающаяся система координат

Основные принципы ЯМР можно рассматривать в квазиклассическом приближении при введении дополнительных условий, поэтому удобно и иллюстративно использовать квазиклассическое приближение. Введем вращающуюся систему координат (ВСК). Как показано на рисунке 2.2, это система координат, вращающаяся вокруг оси z, параллельной направлению поля с частотой $\omega$, равной частоте приложенного радиочастотного поля. Эти манипуляции произведены с целью избавления от временной зависимости РЧ магнитного поля.

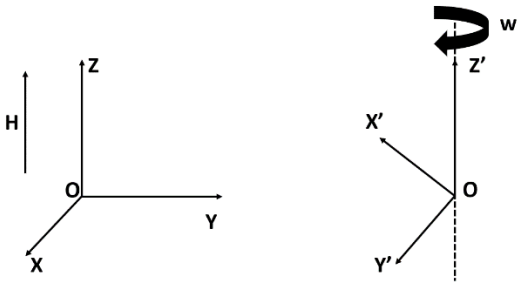


**Рисунок 2.2** Слева – лабораторная система координат с осью z, сонаправленной с магнитным полем. Справа – система координат, вращающаяся с частотой ω вокруг оси, сонаправленной с магнитным полем.

Полагая переменное РЧ поле направленным параллельно оси *x* лабораторной системы координат, получаем такой его в виде линейно поляризованного поля:

$$H_x(t) = 2H_1 \cos \omega t \tag{2.6}$$

Линейно поляризованное поле может быть разложено на две компоненты с круговой поляризацией [133]

$$\vec{H}_R(t) = H_1(\vec{\imath} \cos \omega t + \vec{\jmath} \sin \omega t) \tag{2.7}$$

$$\vec{H}_L(t) = H_1(\vec{\imath} \cos \omega t - \vec{\jmath} \sin \omega t), \tag{2.8}$$

где $\vec{\imath}$ и $\vec{\jmath}$ единичные векторы вдоль $x$ и $y$ направлений. В этом представлении $\vec{H}_R$ вращается по часовой стрелке, а $\overrightarrow{H_L}$ против.

Когда $\omega$ совпадает с ларморовской частотой прецессии, одна из компонент вращается вместе с магнитным моментом, а вторая в противоположном направлении. Обратим внимание на первую из них. Примем, что $\vec{H}_R$ это компонента, вращающаяся в том же направлении, что и макроскопический момент и запишем эффективное радиочастотное поле в виде

$$\vec{H}_1(t) = H_1(\vec{\imath} \cos \omega t + \vec{\jmath} \sin \omega t) \tag{2.9}$$

В лабораторной системе координат уравнение движения момента $\vec{M}$ в постоянном поле $\vec{H}_0$ и переменном радиочастотном поле $\vec{H}_1$ выглядит так:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma\left(\vec{H}_0 + \vec{H}_1\right) \tag{2.10}$$

Во вращающейся системе координат получаем

$$\frac{\delta\vec{M}}{\delta t} = \vec{M} \times \gamma\left[\left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right)\vec{k} + H_1\vec{\imath}\right], \tag{2.11}$$

где $\vec{k}$ единичный вектор вдоль направления *z*. Рисунок 2.3 иллюстрирует движение макроскопического магнитного момента в ВСК при условии соблюдения условия резонанса $\omega = \gamma H_0$, при котором уравнение (2.10) упрощается до

$$\frac{\delta\vec{M}}{\delta t} = \vec{M} \times \gamma[H_1\vec{\imath}] \tag{2.12}$$

Изначально макроскопический магнитный момент направлен вдоль постоянного поля при нахождении системы в тепловом равновесии. При наложении радиочастотного импульса в направлении оси *x'*, момент начинает прецессировать в плоскости (*y'z'*). Угол поворота момента вокруг направления поля $H_1$ после воздействия РЧ импульса в этой плоскости

$$\theta = \gamma H_1 \tau_p, \tag{2.13}$$

где $\tau_p$ – продолжительность радиочастотного импульса.

Если угол $\theta = \frac{\pi}{2}$, момент поворачивается из направления *z'* в направлении *y'*. В случае если $\theta = \pi$, момент меняет свое направление на противоположное: из *z'* в -*z'*. Такие РЧ импульсы называются $\frac{\pi}{2}-$ и $\pi-$импульсами, соответственно.

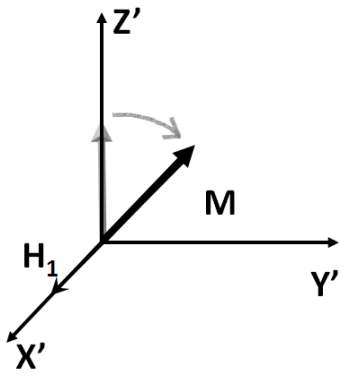


**Рисунок 2.3** Переменное поле заставляет магнитный момент прецессировать во вращающейся системе координат. Переменное поле направлено вдоль оси x’, намагниченность направлена вдоль z’ при тепловом равновесии (в направлении постоянного поля).

### 2.1.3. Спиновое эхо

После воздействия $\frac{\pi}{2}-$импульса, макроскопический момент ансамбля ядерных спинов оказывается расположенным в плоскости (*xy)* (рисунок 2.4B). Эти спины прецессируют вокруг направления постоянного поля. Локальная магнитная неоднородность приводит к разбросу в скорости прецессии спинов. Во вращающейся системе координат существует распределение спинов и соответствующее распределение сигнала ЯМР (рисунок 2.4C). При приложении π-импульса через время $\tau$ после первого импульса, спины перевернутся в плоскости (*xy)* на 180 градусов, так что более медленные спины опередят быстрые. При отсутствии зависимости локальной неоднородности от времени, спины рефокусируются через $2\tau$ после первого импульса (рисунок 2.4F), а сигналом от рефокусировавшегося через $2\tau$ момента будет так называемое спиновое эхо [134].

С точки зрения квантовой механики, π-импульс в последовательности импульсов спинового эха является оператором обращения времени, который устраняет потерю намагниченности из-за неоднородности локального поля. Импульс $\pi$ не может восстановить необратимую во времени потерю

макроскопической намагниченности. Необратимые во времени эффекты связаны с релаксационными процессами $T_1$ и $T_2$, которые обсуждаются в следующем разделе.

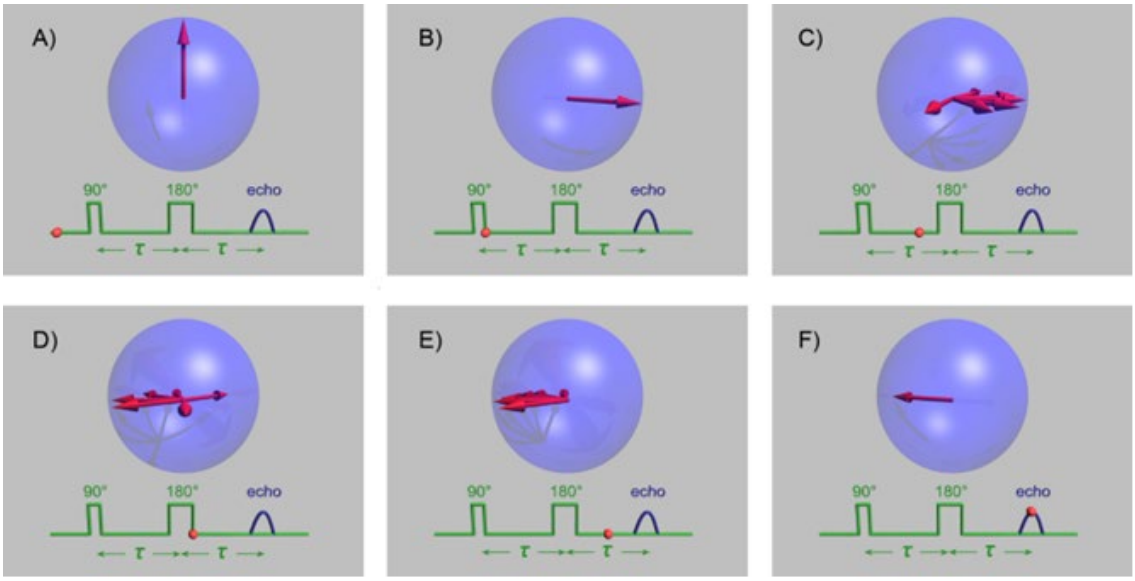


**Рисунок 2.4** Импульсная последовательность спинового эха.

A) Макроскопический момент направлен вдоль направления постоянного поля при тепловом равновесии. B) Первый импульс (π/2) опрокидывает момент в плоскость (xy). C) Ядерные спины начинают расфазироваться из-за неоднородности локального магнитного поля. D) Через время τ второй импульс (π) переворачивает спины на 180 градусов. E) Более медленные спины оказываются впереди. F) Спины рефокусируются через время 2τ. [135]

### 2.1.4. Релаксация

Необратимые во времени процессы приводят к затуханию сигнала ЯМР, непреодолимому с помощью последовательности спинового эха. Процессы релаксации включают спин-решеточную релаксацию и спин-спиновую релаксацию.

$T_1$-релаксация, она же продольная или спин-решеточная релаксация, это процесс возвращения суммарного макроскопического магнитного момента

системы ядерных спинов к своему изначальному, максимальному (равновесному) значению вдоль поля $H_0$. В первом приближении, макроскопическая намагниченность возвращается к равновесному значению по простому экспоненциальному закону с показателем экспоненты $-{}^{t}/_{T_1}$, а в частном случае после насыщения ее в ноль можно использовать формулу:

$$M = M_0\left(1 - e^{-{}^{t}/_{T_1}}\right), \tag{2.14}$$

где $M$ – суммарный магнитный момент в момент времени, $M_0$ максимальное изначальное значение магнитного момента, $t$ – время, а $T_1$ – время спин-решеточной релаксации.

При измерении $T_1$-релаксации с помощью ЯМР-спектроскопии, исследуется время, в течение которого суммарный макроскопический момент возвращается к состоянию теплового равновесия после возбуждения первым импульсом (рисунок 2.5). Этот процесс релаксации происходит за счет взаимодействия ядерных спинов с флуктуирующими магнитными полями, перпендикулярными внешнему постоянному магнитному полю. Для получения проекции суммарного макроскопического момента на продольную ось z в уравнение (2.14) вместо $t$ следует подставить $\tau_r$ – время между насыщающим импульсом π/2 и первым импульсом последовательности спинового эха (рисунок 2.6).

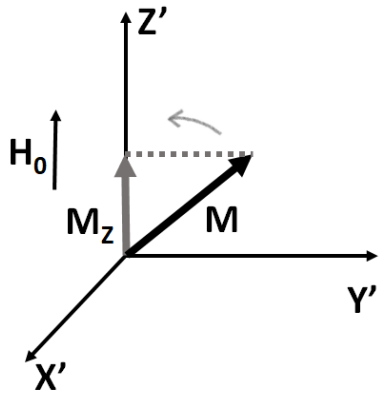


**Рисунок 2.5** Релаксация системы после возбуждения $\pi/2$-импульсом. Z' – направление постоянного поля, M – суммарный макроскопический момент, $M_z$ – восстановленный в продольном направлении момент.

Первый $\pi/2$ импульс возбуждает макроскопический момент $\vec{M}$, направленный в состоянии равновесия вдоль оси *z'* в плоскость (*x'y'*). Чем дольше мы ждем ($\tau_r$ – время между первым и вторым импульсом), тем в большей степени макроскопический момент $\vec{M}$ возвращается в свое равновесное состояние, то есть тем большим становится $M_z$. Второй и третий импульсы, представляющие собой стандартную последовательность для получения спинового эха, позволяют оценить зависимость величины $M_z$ от времени между первым и вторым импульсом $\tau_r$. Как при обычном измерении спинового эха, успевшая сформироваться компонента $M_z$ поворачивается в плоскость (*x'y'*). Площадь эха, полученная интегрированием, пропорциональна $M_z$ и будет исследоваться как функция времени задержки между первым и вторым импульсом $\tau_r$ согласно уравнению (2.15). Такой метод измерения времени спин-решеточной релаксации называется «saturation recovery» (восстановление после насыщения).

**Рисунок 2.6** Пример последовательности импульсов, использующаяся для измерения $T_1$. Первый $^{\pi}/_{2}$-импульс возбуждает макроскопический момент, опрокидывая его в плоскость (xy), второй $^{\pi}/_{2}$-импульс и третий $\pi$-импульс – обычная последовательность для получения эха. $\tau_r$ – время задержки между первым и вторым импульсом.

Характеристикой затухания поперечной намагниченности из-за необратимых во времени эффектов будет время спин-спиновой релаксации $T_2$, связанной с обменом энергией между индивидуальными спинами. Необратимый спад поперечной намагниченности во времени описывается уравнением:

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0)e^{-\frac{2\tau_r}{T_2}}, \qquad (2.15)$$

где $M_{xy}$поперечная намагниченность, $T_2$ – постоянная времени, а $2\tau_r$ – время между центром первого импульса и моментом формирования эха. Для измерения $T_2$ варьируется время $\tau_r$ между первым $\pi/2$ и вторым $\pi$ импульсами для получения набора эха. Эхо формируется через время $2\tau_r$ от центра первого импульса. Соответственно, чем большее $\tau_r$ мы выберем, тем больше прогрессирует спад поперечной намагниченности и тем более слабый сигнал эха мы получим (рисунок 2.7). После получения набора данных строится зависимость площади эха от $2\tau_r$, анализируется с помощью зависимости (2.15) и получается значение постоянной релаксации $T_2$.

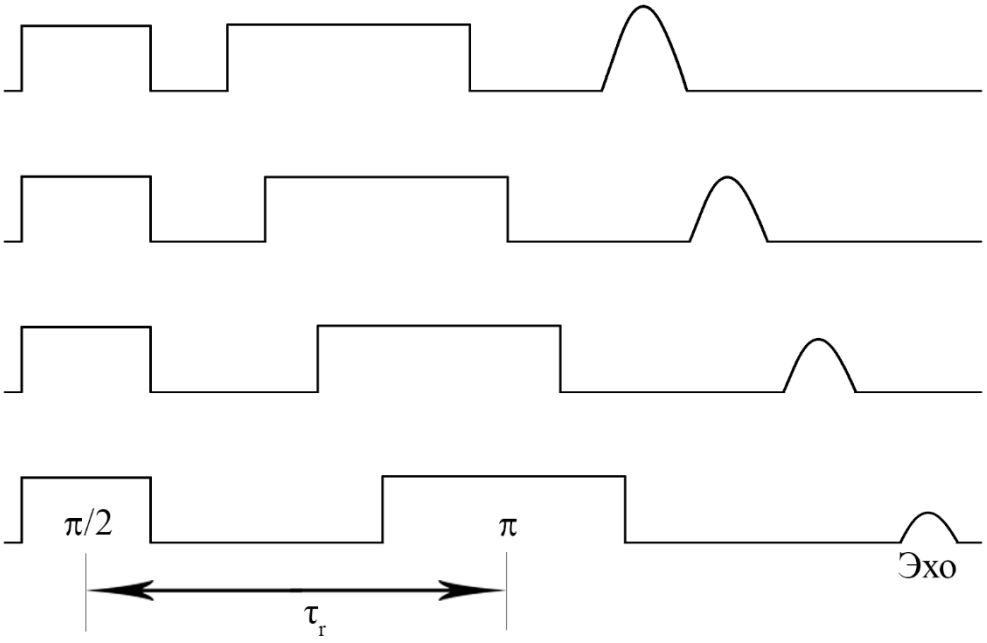


**Рисунок 2.7** Импульсная последовательность измерения $T_2$. Получение набора сигналов эха, зависящих от расстояния между первым и вторым импульсом.

## 2.2. ЯМР в нулевом поле

По умолчанию при ЯМР-измерениях необходимо постоянное внешнее магнитное поле, которое будет снимать вырождение по уровням энергии Зеемана. Однако в некоторых соединениях уже существует внутреннее магнитное поле, которое и без внешнего поля осуществляет расщепление энергетических уровней. В таких случаях приложение внешнего магнитного поля не требуется и техника этих измерений называется ЯМР в нулевом поле.

### 2.2.1. Внутреннее сверхтонкое поле

Внутреннее магнитное поле на ядре появляется за счет взаимодействия с окружающими электронами. Сверхтонкое поле на ядре в отсутствие внешнего магнитного поля складывается из трех составляющих: контактного, дипольного и орбитального полей:

$$\vec{H}_{hf} = \vec{H}_{con} + \vec{H}_{dip} + \vec{H}_{orb} \qquad (2.16)$$

$\vec{H}_{dip}$ это дипольное поле, обусловленное локализованными магнитными моментами окружающих атомов, $\vec{H}_{orb}$ – орбитальное поле, создаваемое суммарным орбитальным моментом электронов атома. $\vec{H}_{con}$ – ферми-контактное поле, вызванное пространственным перераспределением электронов s-оболочки под воздействием нескомпенсированной спиновой плотности d-электронов.

В случае *3d*-элементов внутреннее сверхтонкое поле может достигать значений в несколько десятков тесла и оказываться достаточным для обеспечения значимого расщепления зеемановских уровней энергии. Благодаря этому в некоторых соединениях возможно проведение ЯМР-спектроскопии без приложения внешнего магнитного поля [136].

### 2.2.2. Спектр с разверткой по частоте

При измерениях методом ЯМР в нулевом поле (zero field NMR) сигнал может наблюдаться в большом диапазоне (несколько десятков МГц) из-за распределения сверхтонких полей. Для наблюдения сигнала в широком диапазоне используется методика пошагового последовательного измерения интенсивности сигнала эха при изменении частоты. В результате получается график зависимости площади эха от частоты, а результирующая огибающая является спектром с разверткой по частоте.

### 2.2.3. Эффект усиления

При работе с магнитоупорядоченными соединениями в большинстве случаев важную роль играет эффект усиления. Рассмотрим однодоменный ферромагнетик. Направим ось квантования ядерного спина вдоль Oz, совпадающей с направлением электронной намагниченности и с направлением эффективного поля (рисунок 2.8). Поскольку электронная частота много больше ядерной, мы можем считать действие слабого радиочастотного поля с ядерной резонансной частотой квазистатическим.

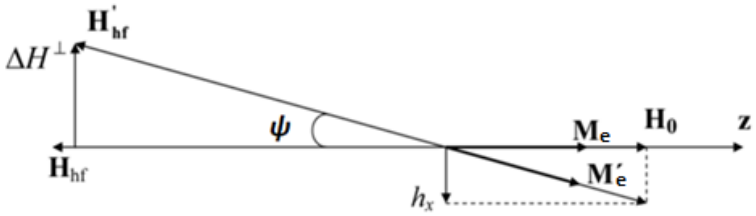


**Рисунок 2.8** Влияние РЧ поля $h_x$ на величину сверхтонкого поля на ядре.

Под его воздействием электронная намагниченность и сверхтонкое поле отклонятся на угол

$$\psi \approx \frac{h_x}{H_0}, \tag{2.17}$$

где $h_x$ слабое РЧ-поле, а $H_0$ эффективное поле, а изменение поперечного поля составит:

$$\Delta H^{\perp} \approx H_{hf}\psi \approx \frac{H_{hf}}{H_0} h_x \approx \eta h_x, \tag{2.18}$$

Где $\eta$ – коэффициент усиления ЯМР. Благодаря высоким значениям сверхтонкого поля $H_{hf}$, величина коэффициента усиления $\eta$ может достигать двух-трех порядков. Величина коэффициента усиления определяется конкретными свойствами электронной системы материала. В случае ферромагнетиков интенсивность ЯМР-сигнала будет увеличена в $10^2 – 10^3$ раз.

Аналогичная ситуация наблюдается в антиферромагнетиках при достаточно сильных внешних полях и слабой анизотропии и слабом обменном взаимодействии [137].

## 2.3. Описание установки

Исследования были проведены с помощью спектрометров ЯМР/ЯКР с квадратурным детектированием на несущей частоте без преобразования на промежуточную частоту, созданных в рамках работ [138,139]. Квадратурное детектирование осуществляется математически без использования аналогового

опорного сигнала, что позволяет избежать дополнительных промежуточных действий и повысить временную стабильность регистрации слабых сигналов ЯМР/ЯКР и отношение сигнал/шум.

Блок-схема спектрометра приведена на рисунке 2.9.

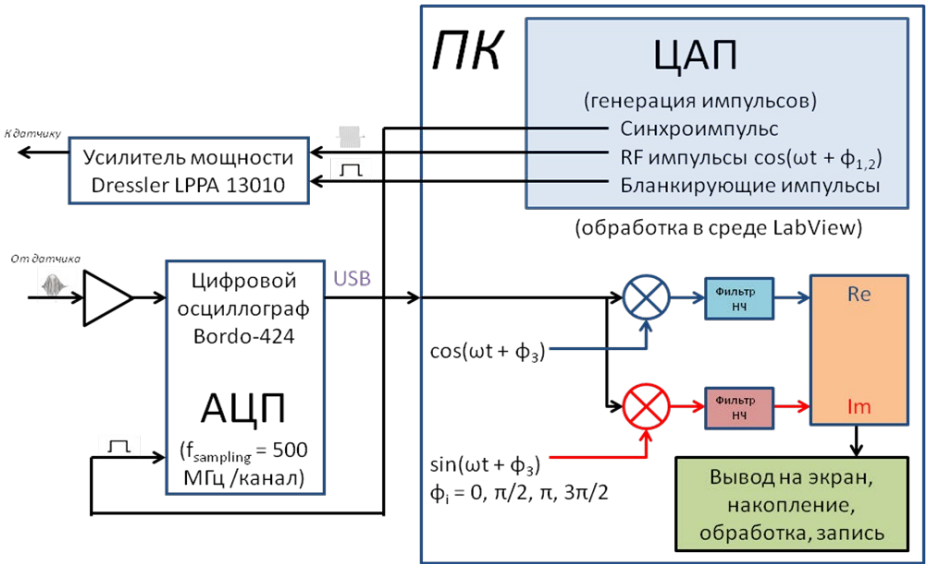


**Рисунок 2.9** Блок-схема спектрометра [138].

Спектры $^{57}$Fe ЯМР в нулевом поле были измерены при температуре жидкого гелия с помощью фазово-когерентного импульсного ЯМР-спектрометра [139] с шагом по частоте в технике спин-эхо. Спектры были получены интегрированием огибающей спинового эха на заданной частоте и суммированием по числу набранных сканов. Мощность импульсов регулировалась с помощью шагового аттенюатор и, соответственно, мощность РЧ импульсов измерялась в единицах *Tx*: $Power = P_0 * 10^{-0.1Tx}$.

## 2.4. Разработка методики исследования образцов на основе BFO

В процессе работы с образцами появилась потребность в отработке единой методики измерений, позволяющей сравнивать полученные данные.

В предыдущей главе обсуждалось, что ПСМС в BFO характеризуется эффективной магнитной анизотропией и параметром ангармонизма *m*[140]. Для

определения эффективной анизотропии успешно применяются методы мессбауэровской спектроскопии и ЯМР в нулевом поле для определения распределения локальных полей на ядрах $^{57}$Fe. Тем не менее, обнаруживаются существенные различия в оценке параметра ангармонизма даже для исходного соединения BFO. Величина *m* при низких температурах по литературным данным варьируется от 0 [141] до 0.5 [142] при измерении методом нейтронной дифракции, от 0 [143] и 0.25 [144] до 0.5 [132] и даже 0.6 [145] и более [146] из мессбауэровской спектроскопии, от 0 [147] до 0.91 [140] и 0.95 [148] при измерении методом ЯМР в нулевом поле. Огромный разброс в параметре ангармонизма, полученном различными научными группами на, казалось бы, одинаковых образцах подвел к мысли о необходимости унификации измерений.

Важно понимать, что на сигнал $^{57}$Fe в спектре ЯМР в нулевом поле влияет определенный ряд факторов. Так, например, в работе Покатилова и др. [147]было продемонстрировано, что форма наблюдаемого спектра и процесс релаксации $T_2$ зависят от относительного содержания изотопа $^{57}$Fe в образце по отношению ко всем ядрам железа (в работе рассматривались образцы с обогащением 10% и 95%). То есть, для чистоты эксперимента было бы лучше работать с необогащенными или слабообогащенными образцами. Проведенные нами измерения показали близость характеристик спектров, полученных при исследовании необогащенного и 10% $^{57}$Fe обогащенного образцов.

Другим источником искажения спектров $^{57}$Fe МР в нулевом поле могли бы стать железосодержащие примеси. Очень часто в процессе синтеза соединений на основе BFO появляются побочные фазы $Bi_2Fe_4O_9$ [149] и $Bi_{25}FeO_{39}$ [150]. К нашей удаче, локальные поля на ядрах железа в $Bi_2Fe_4O_9$ составляют всего лишь 46.7 Тл и 50.5 Тл при 4.2 K [151], что соответствует частотам 64.3 МГц и 69.53 МГц, соответственно, и, следовательно, не могут исказить интересующий нас спектр в характерном для ZF-NMR $^{57}$Fe в BFO диапазоне 74.6 – 76.0 МГц. А соединение $Bi_{25}FeO_{39}$ вообще не демонстрирует магнитного упорядочения вплоть до 5 K [152]. Спектры исходных соединений оксидов железа, использующиеся при синтезе

образцов, даже при их наличии в образце в ощутимом количестве в соответствии с ранее полученными данными [153], были бы обнаружены в области более низких частот.

Основной проблемой при измерении спектров ZF NMR $^{57}$Fe в BFO является мощный сигнал ЯКР от $^{209}$Bi, искаженный наведенным сверхтонким магнитным полем от Fe. Ядра $^{209}$Bi ($I$ = 9/2) имеют естественное содержание 100%, а их квадрупольный момент велик ($51.6*10^{-30}$ м$^2$), что ведет к высокой интенсивности сигнала. Из-за циклоидного вращения магнитного момента Fe, угол между сверхтонким полем и главной осью тензора ГЭП на ядре Bi постоянно меняется вдоль вектора направления распространения циклоиды, что, в свою очередь, приводит к чрезвычайно широкому спектру ЯМР $^{209}$Bi в нулевом поле со сравнимыми величинами зеемановского и квадрупольного взаимодействий. В литературе приводятся данные о широком сигнале $^{209}$Bi в исходном соединении $BiFeO_3$, неоднородно распределенном в широком диапазоне частот от 35 МГц до 150 МГц [154,155]. Интервал частот, в котором наблюдается ПСМС от $^{57}$Fe, расположен как раз среди пиков висмута. Таким образом, сигнал от $^{209}$Bi может значительно усложнить исследование спектра $^{57}$Fe.

Ко всем предыдущим сложностям добавляется оптимизация мощности радиочастотных импульсов. Вышеупомянутая суперпозиция сигналов от $^{57}$Fe и $^{209}$Bi может значительно усложнить зависимость интенсивности сигнала от мощности и привести к некорректным параметрам проведения эксперимента. В нескольких работах [148,155] было обнаружено различие оптимальных значений мощности для разных частей спектра.

Этот раздел посвящен исследованию влияния параметров эксперимента ЯМР в нулевом поле на оценку $m$ и оптимизации эксперимента с целью получения корректного профиля локального магнитного поля и значений параметра ангармонизма ПСМС в мультиферроиках на основе BFO.

### 2.4.1. Оптимизация эксперимента

Для оптимизации эксперимента были отобраны следующие образцы:

1. $BiFeO_3$ необогащенный;

2. $Bi_{0.985}La_{0.015}FeO_3$ с 10% обогащением $^{57}Fe$.

Их детальное описание и характеризация будут подробно изложены в ГЛАВЕ III.

Вышеуказанные образцы были выбраны в том числе из-за небольшой локальной ширины спектра ПСМС [140][A2]. Как уже говорилось, подавляющее большинство соединений на основе BFO обнаруживают сигнал $^{57}Fe$ в узком частотном диапазоне 74.5 – 77.0 МГц, благодаря чему мы имеем возможность сравнить смешанный сигнал $\{^{57}Fe + ^{209}Bi\}$ с сигналом от чистого $^{209}Bi$ вне этого диапазона. Предварительные эксперименты показали, что ЯКР сигнал от $^{209}Bi$ (исследованный на частоте 74.0 МГц) в обоих образцах быстро спадал при увеличении расстояния $\tau$ между РЧ импульсами последовательности спинового эха. При $\tau$ = 1000 мкс сигнал от $^{209}Bi$ оказался практически неотличим от шума, в то время как интенсивность сигнала от пиков ПСМС была все еще высока.

Благодаря этому мы получили возможность исследовать зависимость интенсивности сигнала от амплитуды радиочастотного импульса для обоих ядер независимо. Как мы видим на рисунке 2.10, наблюдается значительная разница между зависимостями для этих ядер для обоих образцов. На графике для образца необогащенного феррита висмута #1 виден мощнейший сигнал от висмута (для наглядности на графике он поделен на 10) и ожидаемо более зашумленную кривую мощностной зависимости из-за худшего отношения сигнал/шум по сравнению с обогащенным образцом. Разница между оптимальной мощностью РЧ импульсов *Tx* для ядер $^{209}Bi$ и $^{57}Fe$ составляет порядка 3 дБ. Настройка мощности РЧ импульсов с целью получения максимальной интенсивности сигнала $^{57}Fe$ уже сама по себе уменьшает величину сигнал от $^{209}Bi$ в несколько раз. Кривые зависимости интенсивности сигнала от *Tx* для левого (74.95 МГц) и правого (75.55 МГц) пиков

спектра ПСМС обнаруживают зависимость отношения их интенсивностей от амплитуды подаваемых РЧ импульсов. Ранее этот эффект наблюдался в работе [147]. Из поведения лиловой линии видно, что отношение интенсивностей левого и правого пика сильно зависит от амплитуды РЧ импульсов и, в зависимости от выбора *Tx*, меняется в диапазоне 0.7 до 1.75 (рисунок 2.10). Эта зависимость могла бы объяснить разнообразие параметров ангармонизма в литературе. Также на рисунке 2.10 видно, что оптимальные амплитуды РЧ импульсов для правого и левого пиков у образцов #1,2 совпадают, что дает возможность настроиться, используя более острую зависимость высокочастотного пика, для измерения всего спектра.

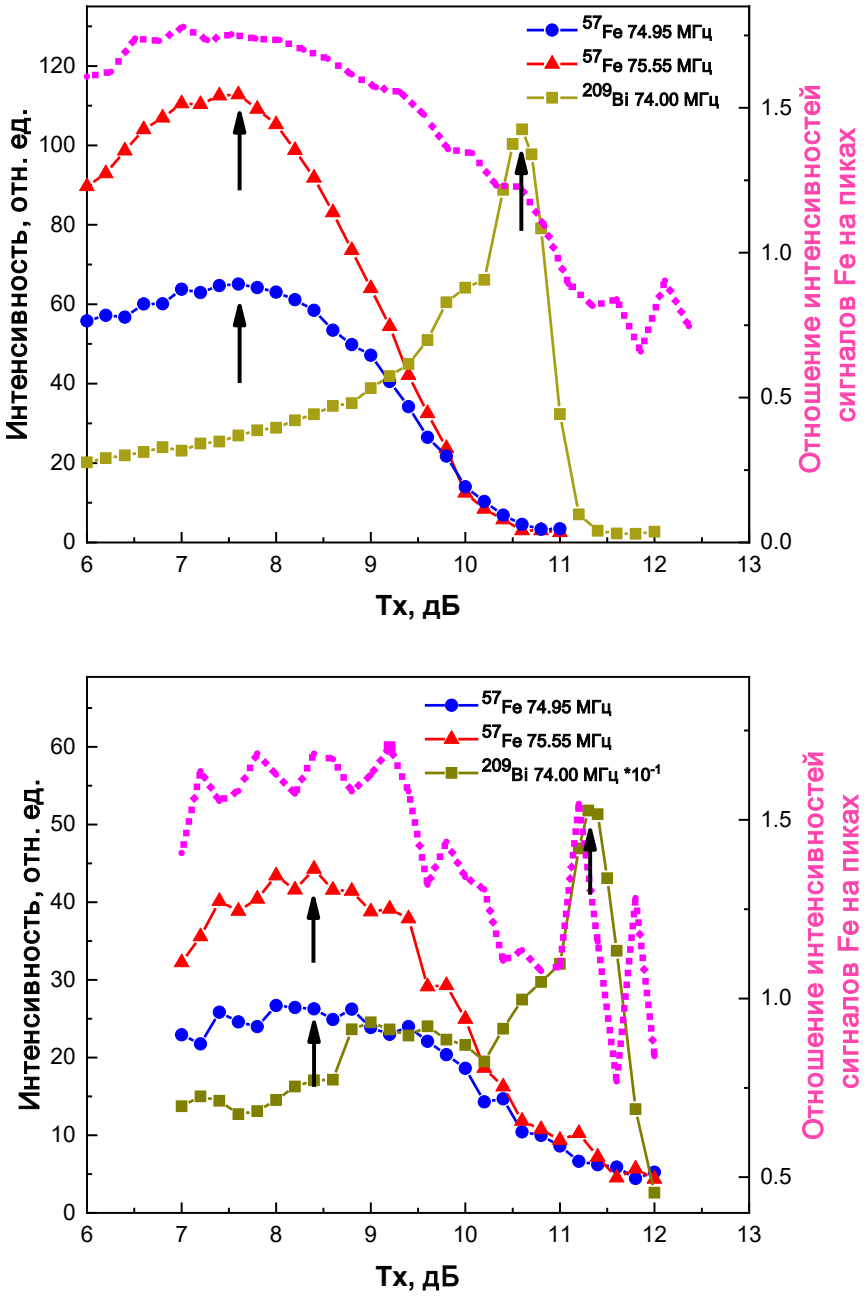


**Рисунок 2.10** Зависимость интенсивности сигнала от амплитуды РЧ импульсов образцов 10% обогащенного изотопом $^{57}$Fe $Bi_{0.985}La_{0.015}FeO_3$ (верхняя панель) и необогащенного $BiFeO_3$ (нижняя панель) для правого пика спектра $^{57}$Fe (синий), левого пика спектра $^{57}$Fe, сигнала от $^{209}$Bi (темно-желтый). Отношение интенсивности правого пика к левому показано линией лилового цвета. Стрелка указывает на оптимальную амплитуду РЧ импульсов для каждого рассматриваемого случая.

Оптимизировав амплитуду радиочастотных импульсов для различных ядер, мы исследовали спин-спиновую релаксацию ($1/T_2$) для обоих пиков спектра $^{57}$Fe и чистого сигнала от $^{209}$Bi (на расстоянии 1 МГц от спектра $^{57}$Fe). Соответствующие кривые приведены на рисунке 2.11. Спиновое эхо от $^{209}$Bi уменьшается при росте τ по экспоненциальному закону (прямая в полулогарифмических координатах). В то же время кривые релаксации на пиках ПСМС выглядят гораздо более сложными. Дело в том, что они содержат экспоненциальный вклад от ядер $^{209}$Bi, особенно заметный в не обогащенном $^{57}$Fe BFO образце. А дополнительная гауссоподобная компонента как раз относится к ядрам $^{57}$Fe. Кривые релаксации $I(\tau)$ для обоих пиков ПСМС могут быть с хорошей достоверностью аппроксимированы следующим выражением:

$$I(\tau) = I^{Bi} \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2^{Bi}}\right) + I^{Fe} \exp\left(-\frac{(2\tau)^2}{2(T_2^{Fe})^2}\right) + I_0, \qquad (3.1)$$

где $I^{Bi}$ и $I^{Fe}$ − пределы при $\tau \to 0$ для вкладов от $^{209}$Bi и $^{57}$Fe, соответственно, а $T_2{}^{Bi}$ и $T_2{}^{Fe}$ − соответствующие времена спин-спиновой релаксации. $I_0$ – уровень шума. С помощью этой аппроксимации были получены времена релаксации $T_2$ (см. Таблицу 2.1). Было обнаружено, что время $T_2$ для висмута примерно в 10 раз меньше, чем у железа, что позволяет исключить сигнал $^{209}$Bi без значительных потерь в сигнале от $^{57}$Fe. Величины расстояния между импульсами τ = 1000 мкс, использовавшейся в наших предварительных измерениях, достаточно для исключения фона от $^{209}$Bi в обоих образцах при потерях в сигнале от $^{57}$Fe на уровне 6 – 8% в сравнении с τ→0. Это падение интенсивности спинового эха $^{57}$Fe почти одинаково для обоих пиков, благодаря чему спектр ПСМС практически не искажается. Также важно упомянуть, что времена спин-спиновой релаксации почти одинаковы для обоих образцов, то есть влиянием 10% обогащения на процесс релаксации можно пренебречь.

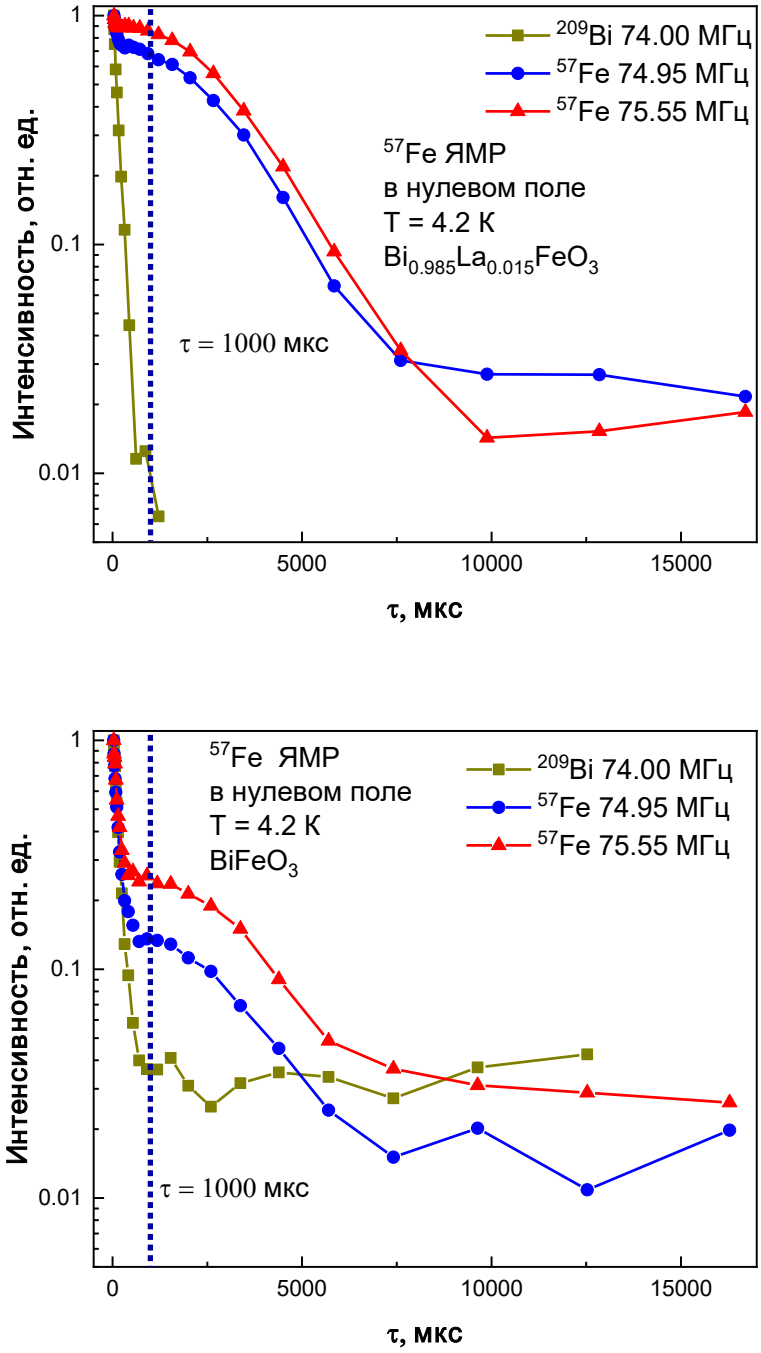


**Рисунок 2.11** Кривые спин-спиновой релаксации для правого(красный), левого (синий) пиков $^{57}$Fe и для $^{209}$Bi (темно-желтый) для 10% обогащенного изотопом $^{57}$Fe образца $Bi_{0.985}La_{0.015}FeO_3$ (верхняя панель) и необогащенного $BiFeO_3$ (нижняя панель).

**Таблица 2.1** Времена релаксации $T_2$ и соответствующие отношения интенсивностей при разных τ для ядер $^{209}$Bi и $^{57}$Fe на разных частотах.

| Частота, МГц | Изотоп | Образец #1 $T_2$ (мкс) | Образец #1 $I$ (τ = 1000 мкс) / $I$ (τ → 0 мкс) | Образец #2 $T_2$ (мкс) | Образец #2 $I$ (τ = 1000 мкс) / $I$ (τ → 0 мкс) |
|---|---|---|---|---|---|
| 74.00 | $^{209}$Bi | 242(4) | 0.00025(4) | 221(9) | 0.00012(4) |
| 74.95 | $^{57}$Fe | 4737(469) | 0.915(16) | 4997(49) | 0.9230(14) |
| 75.55 | $^{57}$Fe | 5726(386) | 0.941(8) | 5326(54) | 0.9319(13) |

Благодаря этим наблюдениям удалось получить отдельные спектры $^{57}$Fe (высокое *Tx*, τ = 1000 мкс) и $^{209}$Bi (низкое *Tx*, $\tau$ = 30 мкс) и сравнить их с типичными спектрами (высокое *Tx*, $\tau$ = 100 мкс) суперпозиции этих сигналов в литературе (рисунок 2.12). На рисунке видно, что изолированная настройка *Tx* для максимума сигнала $^{57}$Fe не избавляет от значительного фона из сигнала от $^{209}$Bi. Более того, фон от $^{209}$Bi даже не монотонен: разные части спектра ПСМС располагаются на разных склонах локального минимума, что делает некорректным вычитание спектра $^{209}$Bi для получения чистого спектра $^{57}$Fe.

На рисунке 2.12 также представлен спектр, полученный в рамках подхода с использованием равных по длине импульсов, как в работе [147]. Амплитуда импульсов была настроена по правому пику; τ установлено равным 1000 мкс. Как видно из наших измерений, классическая последовательность импульсов Хана показывает значительно более качественные результаты. Отношение интенсивностей этих двух типов спектра близко к теоретическому $3^{3/2}/8 \approx 65\%$ в соответствии с выражением для интенсивности спинового эха $\propto \sin(\theta_1) \sin^2(\theta_2/2)$ [156], где $\theta_{1,2}$ это углы вращения РЧ импульсов.

Все полученные спектры ПСМС были проанализированы с помощью стандартного математического описания циклоиды, использующегося в большинстве значимых работ по этой теме [140]. Получившиеся в результате значения параметра ангармонизма *m* составили 0.70 и 0.67 для исходного соединения BFO и 10%-обогащенного $Bi_{0.985}La_{0.015}FeO_3$, соответственно. Использование вышеупомянутой последовательности равных импульсов не оказывает значительного влияния на итоговое значение параметра ангармонизма. Мы же, в свою очередь, предпочли использование классической последовательности Хана для экспериментов по оценке параметра ангармонизма в связи с лучшим соотношением сигнал/шум при прочих равных.

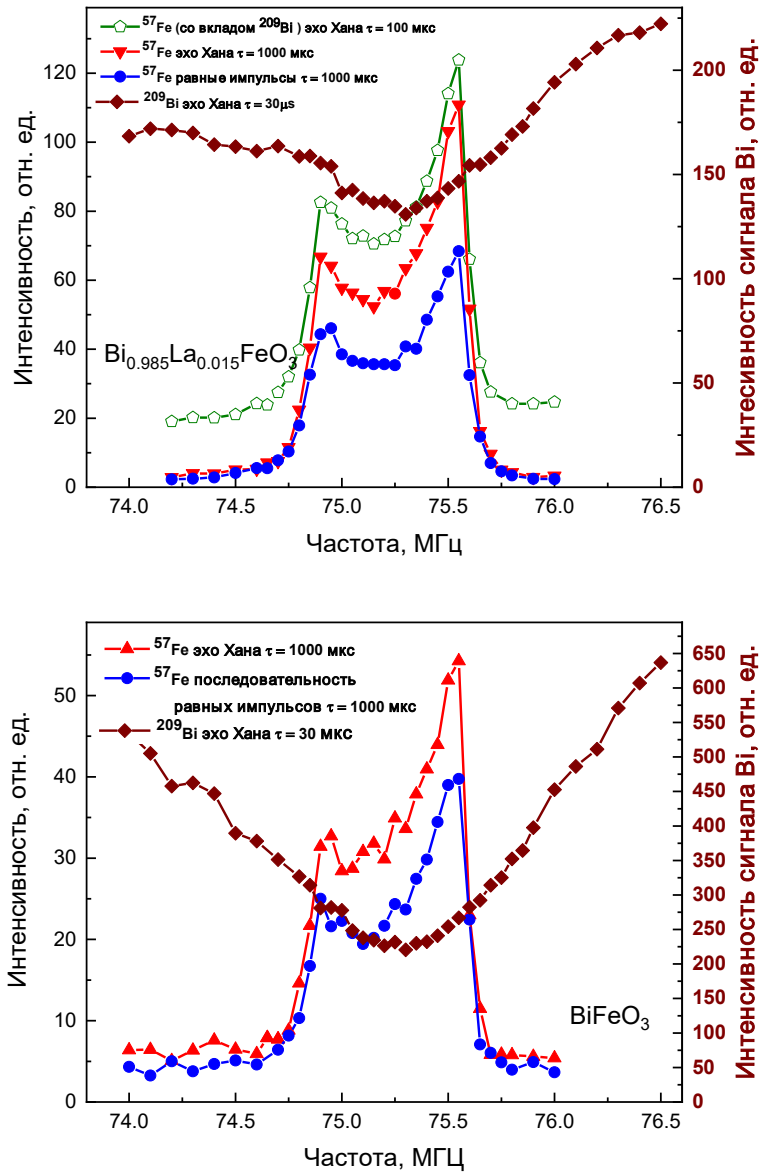


**Рисунок 2.12** $Bi_{0.985}La_{0.015}FeO_3$ 10% обогащенный $^{57}Fe$ образец (верхняя панель); $BiFeO_3$ с естественным содержанием изотопа $^{57}Fe$ (нижняя панель). Темно-красный спектр – оптимизированный сигнал от $^{209}Bi$. Зеленый спектр был измерен при малом расстоянии между импульсами τ (100 мкс), красный – при τ, определенном согласно измерениям $T_2$ (1000 мкс), синий спектр был получен при использовании последовательности из двух равных импульсов.

### 2.4.2. Протокол измерений

Результатом этого этапа исследований стал унифицированный протокол для измерения ЯМР в нулевом поле на ядрах $^{57}$Fe в соединениях на базе BFO:

1. Определение расположения левого и правого пиков спектра $^{57}$Fe с использованием начальных параметров.
2. Определение точки наблюдения сигнала от $^{209}$Bi (вне спектра $^{57}$Fe).
3. Измерение зависимости интенсивности сигнала от амплитуды радиочастотных импульсов в трех точках, определенных ранее. Определение оптимальной амплитуды радиочастотных импульсов.
4. Измерение времени спин-спиновой релаксации $T_2$ на трех частотах. Определение оптимального τ.
5. Повторное измерение спектра с уточненными параметрами и повтор шагов 1 – 5 при необходимости.
6. Получение и обработка итогового спектра.

В качестве стартовых параметров предлагается последовательность Хана с расстоянием между импульсами τ = 30 мкс для $^{209}$Bi и τ = 1000 мкс для $^{57}$Fe. Другие параметры зависят от конфигурации спектрометра.

# ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ИЗМЕНЕНИЯ ПСМС В СОЕДИНЕНИЯХ НА БАЗЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

## 3.1. Исследование серии $Bi_{1-x}La_xFeO_3$

Целью этого раздела было систематическое изучение влияния изовалентного замещения трехвалентных атомов висмута трехвалентными атомами лантана на пространственную спин-модулированную структуру и локальное магнитное поле на ядрах железа в ромбоэдрической фазе *R3c* системы $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ $x$ = {0, 0.015, 0.03, 0.05, 0.10 и 0.25} методами ЯМР при 4.2 K и мессбауэровской спектроскопии при комнатной температуре на ядрах $^{57}Fe$. ЯМР-спектроскопия при низких температурах была применена наряду с мессбауэровской спектроскопией для изучения важных изменений в магнитной структуре $Bi_{1-x}La_xFeO_3$: модификации пространственной спин-модулированной структуры и смены типа анизотропии при комнатной температуре.

### 3.1.1. Исследуемые образцы

Поликристаллические образцы мультиферроика $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ $x$ = {0, 0.015, 0.03, 0.05, 0.10 и 0.25} с относительным молярным содержанием ЯМР и мессбауэр-активного изотопа железа $^{57}Fe$ 10% (для всех образцов кроме $x$ = 0.10) были изготовлены по твердотельной керамической технологии. Образец с $x$ = 0.10 содержит гораздо большее количество изотопа $^{57}Fe$ ≈ 95%. Смесь порошков оксидов компонент феррита в необходимых пропорциях была спрессована в таблетки, которые подверглись отжигу на протяжении 25 часов при температуре 700 – 830 °C на воздухе при трехкратном промежуточном перемешивании и прессовке. Финальный отжиг был проведен при температуре 830 °C, после чего образцы подверглись быстрому охлаждению на воздухе. Фазовый состав и структура были определены с помощью рентгеновской дифрактометрии. Образцы содержат примеси $Fe_2O_3$ и $Bi_2Fe_4O_9$ в количестве менее 5%.

Спектры ЯМР $^{57}$Fe измерялись в нулевом поле при температуре жидкого гелия. Важно отметить, что фазовых переходов ниже комнатной температуры в подобных соединениях обнаружено не было [140], а охлаждение образца до 4.2 K позволяет значительно увеличить чувствительность метода.

Для подавления вклада от $^{209}$Bi [157] использовалась достаточно большая (1000 мкс) задержка между π/2 и π радиочастотными импульсами (см. п.2.4.1.). В результате использования этой конфигурации спиновое эхо от $^{209}$Bi буквально исчезло благодаря быстрой спин-спиновой ядерной релаксации, в то время как на интенсивности сигнала от сравнительно медленно релаксирующего $^{57}$Fe это почти не отразилось.

Мессбауэровские измерения проводились при комнатной температуре с помощью спектрометра, работающего в режиме постоянного ускорения с треугольной формой зависимости v(t) хода каретки по отношению к поглотителю. Использовался источник $^{57}$Co в родиевой матрице. Калибровка проводилась при комнатной температуре на стандартном поглотителе α-Fe. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров использовалась модель ПСМС типа циклоиды, внедренная в программу SpectrRelax [158,159]. Поиск оптимальных значений осуществлялся по минимуму критерия подобия ($\chi^2$) по методу Левенберга-Марквардта [144].

### 3.1.2. Кристаллическая структура

Рентгеновские исследования показали, что ромбоэдрическая структура сохраняется по крайней мере вплоть до 10% легирования La, и переходит в орторомбическую типа Imma в диапазоне от 10 до 25% легирования лантаном, что согласуется с литературными данными [91,96,160]. Параметры решетки приведены в Таблице 3.1.

**Таблица 3.1** Пространственная группа и параметры элементарной ячейки образцов системы $Bi_{1-x}La_xFeO_3$

| *x* | Пространственная группа | a, Å | b, Å | c, Å | α, градусы | Объем ячейки, Å$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | ромбоэдрическая *R*3*c* | 3.960 | | | 89.42 | 62.089 |
| 0.015 | ромбоэдрическая *R*3*c* | 3.959 | | | 89.44 | 62.043 |
| 0.03 | ромбоэдрическая *R*3*c* | 3.959 | | | 89.45 | 62.044 |
| 0.05 | ромбоэдрическая *R*3*c* | 3.963 | | | 89.51 | 62.233 |
| 0.10 | ромбоэдрическая *R*3*c* | 3.962 | | | 89.54 | 62.187 |
| 0.25 | орторомбическая *Imma* | 5.596 | 7.810 | 5.561 | | 243.042 |

Как уже было отмечено ранее, в образцах присутствуют примеси $Fe_2O_3$ и $Bi_2Fe_4O_9$ в объеме нескольких процентов (<5%). Наличие этих фаз также было подтверждено мессбауэровской спектроскопией. Рентгеновская дифракция обнаружила, что замещение атомов висмута атомами лантана ведет к уменьшению параметров ромбоэдрической решетки (пр.гр. *R*3*c*): в гексагональной установке $a = b$ уменьшается с 5.581 Å (для $x = 0$) до 5.578 Å (для $x = 0.1$); $c$ уменьшается от 13.876 Å (для $x = 0$) до 13.807 Å (для $x = 0.1$). Все исследуемые образцы – порошки, не подверженные структурному переходу, происходящему при более высоком содержании лантана.

Эти эффекты объясняются разницей эффективных ионных радиусов трёхвалентных ионов $La^{3+}$ и $Bi^{3+}$ для 12-координационного окружения: $R$ ($La^{3+}$) = 1.36 Å и $R$ ($Bi^{3+}$) $\gtrsim$ 1.4 Å [161]. Эффективный радиус $R$ ($Bi^{3+}$) определялся линейной экстраполяцией данных по ионному радиусу $Bi^{3+}$ для 5-, 6-, и 8-координационного

кислородного окружения из [161]. Уменьшение параметра решетки *c* ведет к сжатию решетки, что приводит к изменению углов и длин связей Fe – O – Fe, искажению и повороту октаэдра $FeO_6$ [162,163].

### 3.1.3. ЯМР в нулевом поле

На рисунке 3.1 приведены спектры ЯМР в нулевом поле для соединений $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ $x$ = {0, 0.015, 0.03, 0.05, 0.10 и 0.25}, измеренные при 4.2 K. Спектры всех этих соединений вплоть до 25% замещения имеют двухпиковую структуру, характерную для спектров ЯМР $^{57}$Fe в BFO [140], вызванную наличием пространственной спин-модулированной структуры типа циклоида.

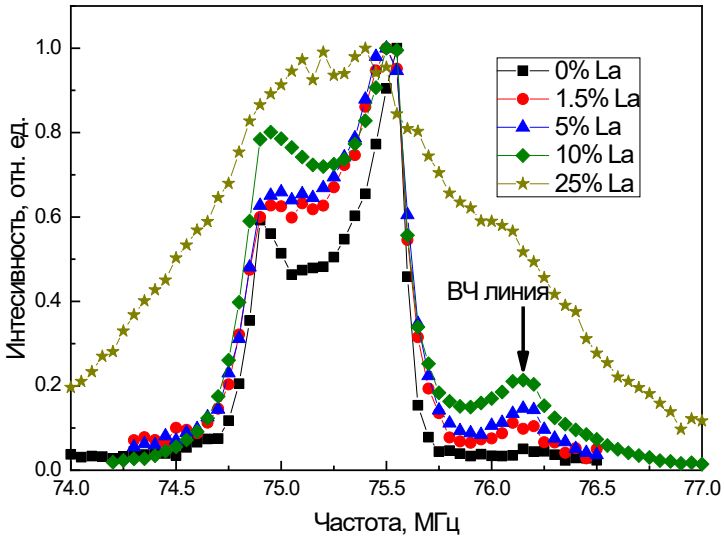


**Рисунок 3.1** Спектры ЯМР $^{57}$Fe в нулевом поле образцов $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ при 4.2 К. Стрелка указывает на местонахождение высокочастотной (ВЧ) линии.

Измерение спин-спиновой релаксации на месте максимумов большей и меньшей частоты позволило оценить отношение спада интенсивности $^{57}$Fe $I$ (1000 мкс)/$I$ (0) в обеих спектральных позициях пиков в случае использования различных расстояний между импульсами (Таблица 3.2). Как мы видим из таблицы, эти соотношения совпадают с точностью до погрешности, что говорит о том, что

влиянием неоднородности релаксации на форму спектра в данном случае можно пренебречь. Достаточно большой спад для соединения с 10% замещением объясняется значительно большим содержанием изотопа $^{57}$Fe, ведущим к увеличению взаимодействия Сула-Накамуры [137], а для соединения с 25% замещения – с разрушением ПСМС.

**Таблица 3.2** Спады интенсивности спинового эхо $^{57}$Fe из-за спин-спиновой релаксации I (1000 мкс)/I (0).

| | Степень замещения висмута лантаном | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1.5% | 3% | 5% | 10% | 25% |
| Пик при 74.95 МГц *I* (1000 мкс)/*I* (0) | 0.923(7) | 0.93(2) | 0.91(2) | 0.58(3) | 0.63(6) |
| Пик при 75.55 МГц *I* (1000 мкс)/*I* (0) | 0.932(7) | 0.932(10) | 0.932(8) | 0.577(17) | 0.60(4) |
| Отношение | 0.990(11) | 1.00(3) | 0.98(3) | 1.01(6) | 1.05(12) |

Эволюция спектра $^{57}$Fe ЯМР при росте содержания La в образцах BFO показана на рисунке 3.1. В частности, интенсивность левого пика уменьшается за счет атомов железа с магнитными моментами, расположенными перпендикулярно легкой оси [140]. Этот эффект свидетельствует о том, что уменьшается параметр ангармонизма циклоиды. Этот результат коррелирует с другими исследованиями [140] и свидетельствует об уменьшении константы эффективной магнитной анизотропии. Также вследствие увеличения неоднородности локального окружения атомов железа мы наблюдаем уширение локальных линий спектра. Важно заметить, что в данном случае положение и частотный диапазон основного спектра не меняются при росте степени замещения висмута лантаном, то есть сверхтонкие поля на ядрах железа $H_{\parallel}$ и $H_{\perp}$ остаются практически постоянными.

При увеличении степени замещения висмута лантаном мы наблюдаем рост интенсивности высокочастотного пика, не имеющего отношения к основной циклоиде (ВЧ линия на рисунке 3.1), природа которого пока не полностью ясна. Он соответствует позиции ядер железа с локальным магнитным полем 554 кЭ. Сверхтонкие поля на ядрах $^{57}$Fe при 4.2 K во всех распространенных оксидах — гематите, магнетите, маггемите — существенно ниже, что не дает нам оснований заподозрить наличие неких примесей, не зарегистрированных на рентгене [А3].

На рисунке 3.2 приведены спектры $^{57}$Fe ЯМР в нулевом магнитном поле, аппроксимированные моделью ангармоничной циклоиды (с использованием уравнений (1.39) и (1.40) с анизотропией типа «легкая ось» [144,164, А1]. Высокочастотный пик был аппроксимирован отдельной независимой линией. Результаты аппроксимации (красная линия на рисунке 3.2) с высокой точностью описывают экспериментальные данные. Полученные при аппроксимации параметры дают возможность оценить изменения пространственной спин-модулированной структуры в системе $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ $x$ = {0, 0.015, 0.03, 0.05 и 0.10}.

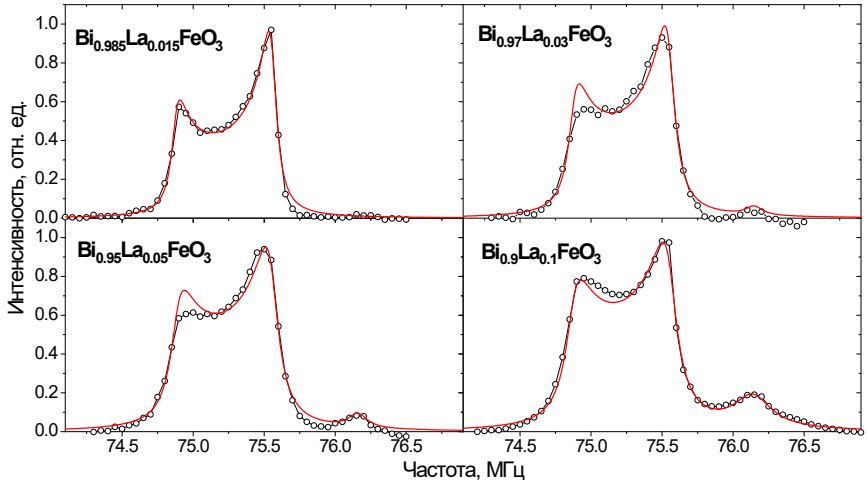


**Рисунок 3.2** ЯМР-спектры $^{57}$Fe серии $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ в нулевом поле при 4.2 K (экспериментальные точки). Красная линия представляет аппроксимацию в модели ангармоничной циклоиды (см. параграф 1.4.3).

Зависимость параметра ангармонизма $m$ от степени замещения лантаном по данным ЯМР- и мессбауэровской спектроскопии при 4.2 и 300 K, соответственно,

приведена на сводном графике на рисунке 3.3. Согласно данным ЯМР, наблюдается монотонный спад *m* при росте концентрации лантана. Данные, полученные с помощью мессбауэровской спектроскопии при комнатной температуре будут обсуждены далее.

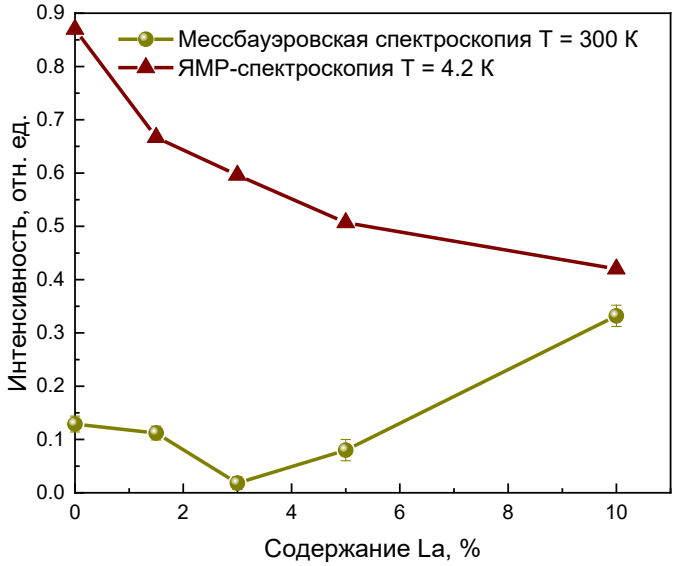


**Рисунок 3.3** Зависимость параметра ангармонизма циклоиды m от концентрации лантана в соединениях серии $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ по данным $^{57}Fe$ ЯМР в нулевом поле при 4.2 K и мессбауэровской спектроскопии при 295 K.

Зависимость относительной интегральной интенсивности высокочастотного пика от концентрации лантана приведена на рисунке 3.4. Виден практически линейный рост, подтверждающий связь этого пика с замещением висмута лантаном. Предположительно, источником этого высокочастотного пика являются атомы железа, в ближайшем окружении которых какая-то часть из восьми атомов висмута, замещена лантаном. Вероятно, меньший ионный радиус $La^{3+}$ в сравнении с ионным радиусом $Bi^{3+}$, изменяет расстояние между такими атомами железа в меньшую сторону, чем в стехиометрическом соединении $BiFeO_3$, что приводит к росту сверхтонкого локального поля на этих позициях ядер железа.

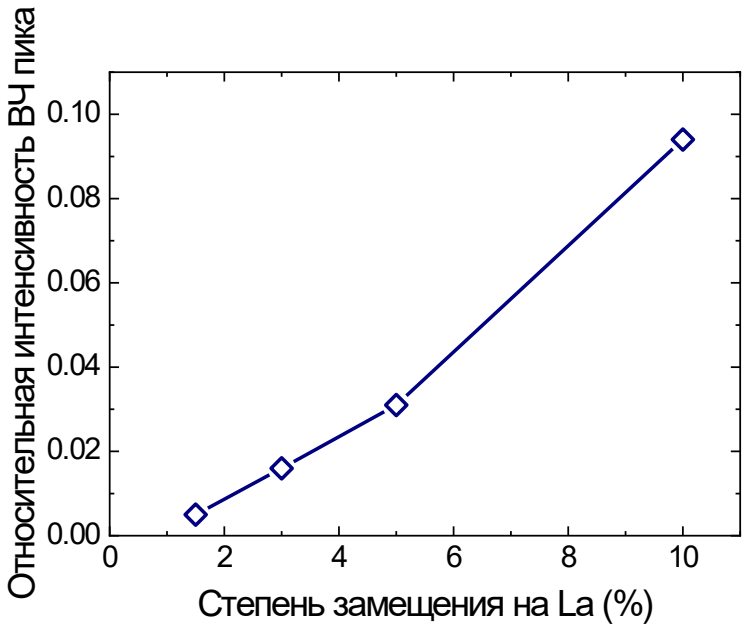


**Рисунок 3.4** Зависимость относительной интегральной интенсивности ВЧ линии от степени замещения лантаном в соединениях $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ при 4.2 К по данным ЯМР $^{57}Fe$ в нулевом поле.

### 3.1.4. Мессбауэровская спектроскопия

В качестве примера на рисунке 3.5 приведены мессбауэровские спектры ядер $^{57}Fe$ в образцах мультиферроика $Bi_{0.985}La_{0.015}FeO_3$ (1) и $Bi_{0.95}La_{0.05}FeO_3$ (2), полученные при 295 K (полые кружки) и результаты их обработки в рамках модели пространственной спин-модулированной структуры типа циклоида в программе SpectrRelax (сплошные линии). Для мессбауэровских спектров мультиферроиков серии $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ были получены характерные для $BiFeO_3$ и соединений на его основе с ромбоэдрической структурой *R3c* широкие ассиметричные линии со специфическим распределением интенсивностей [144,158,165]. Дополнительно на спектрах учтены вклады от примесей. Мессбауэровский спектр образца $Bi_{0.985}La_{0.015}FeO_3$ включает в себя секстеты фазы $Fe_2O_3$ в количестве 0.6 ± 0.4% и два дублета фазы $Bi_2Fe_4O_9$, занимающие по площади 1.18 ± 0.05% от полного спектра. Спектр образца $Bi_{0.95}La_{0.05}FeO_3$ содержит примесь $Fe_2O_3$ в количестве 1.2 ± 0.7% и

два дублета фазы $Bi_2Fe_4O_9$ в количестве 3.8 ± 0.06% от общей площади спектра образца.

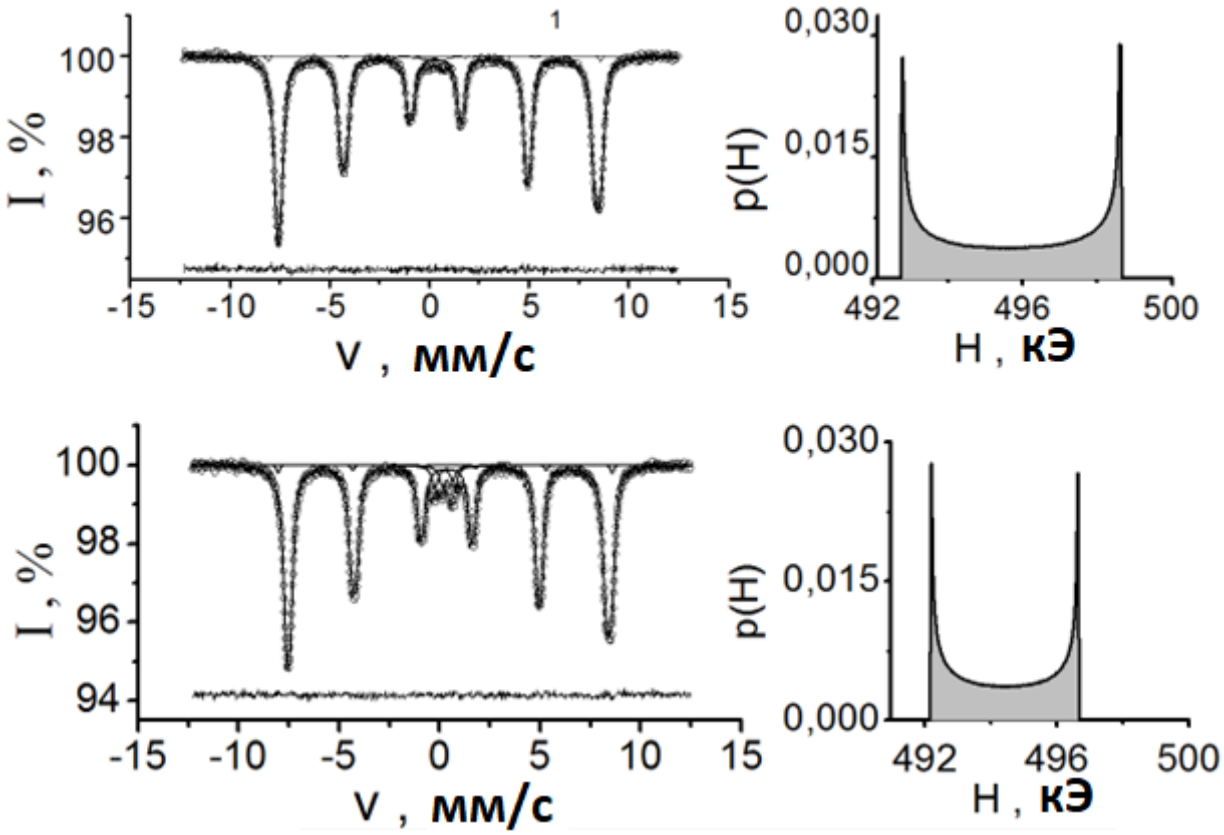


**Рисунок 3.5** Мессбауэровский спектр на ядрах $^{57}Fe$ (полые кружки), измеренный при комнатной температуре и результаты его обработки в рамках модели ПСМС типа циклоиды в программе SpectrRelax для мультиферроиков $Bi_{0.985}La_{0.015}FeO_3$ (верхняя панель) и $Bi_{0.95}La_{0.05}FeO_3$ (нижняя панель). Линии, проходящие через экспериментальные точки – модельный спектр, сделанный в результате обработки экспериментальных данных. Линия в нижней части спектров – разность между экспериментальным и модельным спектром. В правой части рисунка показаны распределения сверхтонких магнитных полей p(H), рассчитанные в рамках модели ПСМС циклоидного типа.

Мессбауэровские спектры мультиферроиков системы $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ $x$ = {0, 0.015, 0.03, 0.05 и 0.10} были обработаны соответственно формулам (1.39 и 1.49). В результате обработки спектров по модели ПСМС типа циклоида мы получили значения параметра ангармонизма $m$ и распределение сверхтонких полей $p(H_n)$ при

комнатной температуре в зависимости от концентрации атомов лантана. Наилучшие результаты по обработке экспериментальных результатов для соединений $x = 0 – 0.03$ были получены при обработке по формуле (1.40), в то время как для образцов с $x = 0.05$ и $0.10$ – при обработке спектра в соответствии с формулой (1.39). На верхней панели рисунка 3.5 показано, что в распределении сверхтонких полей $p(H_n)$ для соединения $x = 0.015$, интенсивность левого пика (74.95 МГц) $I_L$ меньше, чем интенсивность правого пика $I_R$ (75.55 МГц). На нижней панели рисунка 3.4 видно, что $I_R$ наоборот меньше $I_L$. Мессбауэровские спектры, полученные при комнатной температуре показывают, что магнитное состояние мультиферроиков в области $x = 0 – 0.03$ описывается ПСМС типа циклоида с положительной по знаку эффективной константой одноосной магнитной анизотропии $K_u > 0$ ("легкая ось"), а магнитное состояние мультиферроиков в области $x = 0.05$ и $0.10$ моделью ПСМС типа циклоида с отрицательной по знаку эффективной константой одноосной магнитной анизотропии $K_u < 0$ ("легкая плоскость"). Параметр ангармонизма $m$ при комнатной температуре у соединений с $x = 0.03 – 0.05$ близок к нулю и пространственная спин-модулированная структура гармоничная.

На рисунке 3.3 приведены зависимости параметра ангармонизма $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ $x = \{0, 0.015, 0.03, 0.05$ и $0.10\}$ от содержания лантана при 4.2 K по данным ЯМР-спектроскопии в нулевом поле и по данным мессбауэровской спектроскопии при комнатной температуре на ядрах $^{57}Fe$. Видно, что при замещении атомов висмута атомами лантана параметр ангармонизма $m$ по данным ЯМР уменьшается с 0.85 при $x = 0$ до 0.42 при $x = 0.10$. Форма ЯМР-спектра показывает, что при этой температуре у мультиферроиков системы $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ $x = \{0.03, 0.05,$ и $0.10\}$ наблюдается пространственная спин-модулированная структура типа циклоида, причем эффективная константа одноосной магнитной анизотропии $K_u > 0$.

Значения параметра ангармонизма $m$, полученные методом мессбауэровской спектроскопии при комнатной температуре для соединений $x = 0.00 – 0.03$ уменьшаются при повышении содержания лантана. В области $x = 0.03 – 0.05$,

параметр $m \approx 0$ и, таким образом, константа $K_u \approx 0$. При повышении содержания лантана $m$ растет до 0.32 при $x = 0.10$. Важно, что для соединений с наибольшим содержанием лантана $Bi_{0.95}La_{0.05}FeO_3$ и $Bi_{0.90}La_{0.10}FeO_3$, наилучшее соответствие аппроксимации эксперименту (наименьшее значение параметра $\chi^2$) было получено при обработке с помощью формулы (1.39). То есть, в случае ферритов $Bi_{0.95}La_{0.05}FeO_3$ и $Bi_{0.90}La_{0.10}FeO_3$ эффективная константа одноосной магнитной анизотропии отрицательна $K_u < 0$. По графику на рисунке 3.3 можно легко понять, что смена знака эффективной константы магнитной анизотропии при комнатной температуре происходит при концентрации La $x \approx 0.03$, где параметр $m = 0$, а ПСМС становится гармоничной.

В работе [159] авторы применили мессбауэровскую спектроскопию для исследования температурной зависимости параметра ангармонизма $m$ в мультиферроике $BiFeO_3$. С ростом температуры выше 4.8 K, параметр ангармонизма уменьшался с $m = 0.26$ до $m = 0$ при $T_{inv} \approx 330$ K. При росте температуры выше $T_{inv}$, $m$ рос до $m \approx 0.6$ при $T = 585$ K. В этой работе авторы продемонстрировали, что при $T < T_{inv}$ эффективная константа магнитной анизотропии $K_u > 0$, а при $T < T_{inv}$ $K_u > 0$. При температуре $T_{inv} \approx 330$ K, параметр ангармонизма $m = 0$. Эффект смены знака эффективной константы магнитной анизотропии $K_u$ объясняется соперничающими вкладами от антиферромагнитной системы (без учета кантинга магнитных подрешеток) и слабым ферромагнетизмом, вызванным взаимодействием Дзялошинского-Мории, вызывающим этот кантинг.

Параметр ангармонизма $m$ связан с длиной волны ПСМС $\lambda$, обменной жесткостью $A$, и эффективной константой магнитной анизотропии $K_u$ согласно пропорции $m \sim (\lambda^2 K_u/A)$ [96,140]. К сожалению, в литературе нет информации о зависимости длины волны циклоиды $\lambda$ для системы $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ ($x = 0 – 0.10$) от содержания лантана. Но для сравнения мы попробуем опереться на данные по замещению другим трехвалентным ионом. В случае замещения висмута марганцем, параметр $\lambda$ немного увеличился, с 620 Å до 680 Å при $x$ (Mn) = 0.1 [72]. Параметр обменной жесткости $A$ связан с температурой Нееля $T_N$ ($A \sim T_N$). В случае

$BiFeO_3$ температура $T_N$ = 640 K и для $Bi_{0.9}La_{0.1}FeO_3$ она равна 655 K. Таким образом, мы можем считать, что влияние изменения длины волны циклоиды $\lambda$ и обменной жесткости $A$ на уменьшение параметра ангармонизма $m$ в ферритах $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ ($x$ = 0 – 0.10) несущественно, а основной вклад в изменение значения параметра ангармонизма при увеличении концентрации лантана вносит зависимость величины эффективной константы анизотропии и ее знака $K_u$ от содержания лантана.

### 3.1.5. Выводы

Рентгеновская дифракция образцов мультиферроика системы $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ $x$ = 0, 0.015, 0.03, 0.05 и 0.10} показала, что все эти образцы имеют ромбоэдрическую структуру с пространственной группой $R3c$, а образец с 25% замещением лантаном – ромбическую $C222$. Параметры решетки уменьшаются при росте содержания лантана. Этот эффект обусловлен меньшим эффективным ионным радиусом трехвалентного иона $La^{3+}$ по сравнению с радиусом $Bi^{3+}$ для 12-координационного кислородного окружения.

Магнитная структура мультиферроиков системы $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ была изучена методами ЯМР в нулевом поле при 4.2 K и мессбауэровской спектроскопии при комнатной температуре на ядрах $^{57}Fe$. Во всех соединениях наблюдалась пространственная спин-модулированная структура. Было обнаружено, что в данном диапазоне концентраций лантана параметр ангармонизма $m$ монотонно спадает при температуре 4.2 K и описывается моделью пространственной спин-модулированной структуры типа циклоида с положительной эффективной константой магнитной анизотропии $K_u > 0$ ("легкая ось").

С помощью ЯМР-спектроскопии в нулевом поле было обнаружено, что при замещении La атомов Bi в мультиферроике $BiFeO_3$, ядра Fe, расположенные поблизости от La находятся в более высоком локальном магнитном поле, что приводит к появлению дополнительного высокочастотного пика на спектре ЯМР $^{57}Fe$.

При комнатной температуре для соединений части системы с $x$ = 0 – 0.03 эффективная константа одноосной магнитной анизотропии также положительна $K_u$ > 0 ("легкая ось") по данным мессбауэровской спектроскопии. В то же время, в области $x$ = 0.05 – 0.10 наблюдается отрицательная эффективная константа магнитной анизотропии $K_u$ < 0 ("легкая плоскость"). Между этими областями при $x$ = 0.03 – 0.05 значение параметра ангармонизма $m$ при комнатной температуре близко к нулю, а пространственная спин-модулированная структура практически гармонична.

Изменение величины и знака эффективной константы магнитной анизотропии $K_u$ происходит благодаря изменению температуры образца и концентрации лантана и является результатом конкурирующих вкладов антиферромагнитной системы без учета кантинга магнитных подрешеток и слабого ферромагнетизма за счет взаимодействия Дзялошинского-Мории, вызывающего кантинг подрешеток.

## 3.2. Исследование серии $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$

Этот раздел посвящен влиянию гетеровалентного замещения трехвалентного висмута на двухвалентный стронций и его влиянию на ПСМС и магнитные свойства соединения.

### 3.2.1. Исследуемые образцы

Образцы перовскитной системы $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$ были изготовлены методом твердофазного синтеза [104] и обогащены 10% изотопа железа $^{57}Fe$. Кристаллическая структура образцов системы $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$ исследовалась методом рентгенографии. Эксперимент проводился с помощью дифрактометра GeigerflexRigaku с использованием Co Kα излучения с длиной волны λ=0.17903 нм в ЦНИИчермет им. И.П.Бардина к.ф-м.н. Н.Б. Дьяконовой. Магнитные свойства образцов были изучены с помощью магнитометра MPMS-XL5 SQUID, Quantum Design. Измерения проводились при температурах 75 K.

### 3.2.2. Кристаллическая структура

Рентгенограммы исследуемых образцов при комнатной температуре приведены на рисунке 3.6, кристаллическая решетка и ее параметры – в Таблице 3.3.

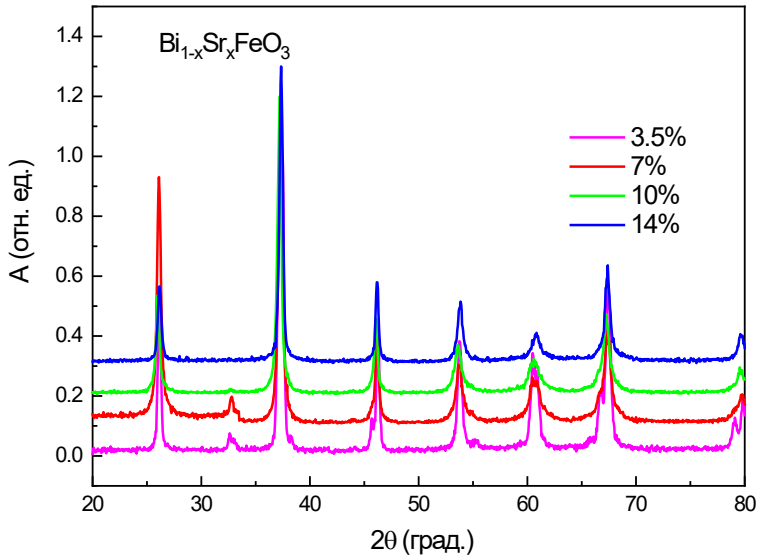


**Рисунок 3.6** Рентгенограммы образцов серии $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$.

**Таблица 3.3** Пространственная группа и параметры элементарной ячейки образцов системы

| x | Пространственная группа | a, Å | α, градусы | Объем ячейки, $Å^3$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | Ромбоэдрическая R3c | 3.960 | 89.42 | 62.089 |
| 0.035 | Ромбоэдрическая R3c | 3.950 | 89.49 | 61.752 |
| 0.07 | Ромбоэдрическая R3c | 3.960 | 89.50 | 62.092 |
| 0.1 | Ромбоэдрическая R3c | 3.963 | 89.50 | 62.233 |
| 0.14 | Кубическая Pm3m | 3.953 | 90.00 | 61.770 |

Мы обнаружили, что образцы указанной серии сохраняют ромбоэдрическую структуру вплоть до 10% легирования феррита висмута стронцием, практически без изменения параметров, а при 14% легировании структура становится кубической.

Наблюдаемые пики узкие и симметричные, при слабом замещении (до 7% включительно) наблюдается наличие дополнительной фазы ферритов висмута $Bi_2Fe_4O_9$ и $Bi_{25}FeO_{40}$ порядка 2 – 3%, но к 10% замещению висмута стронцием образец становится однофазным. Кристаллическая структура и параметры решетки согласуются с литературными данными [104,166].

### 3.2.3. ЯМР в нулевом поле с использованием разработанного протокола исследований

С помощью разработанного протокола (см. п.2.4) удалось уточнить результаты ЯМР-спектроскопии первоначального исследования 2012 года [A1] и протестировать эффективность алгоритма на примере серии 10% $^{57}Fe$ обогащенного феррита висмута, легированного стронцием $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$, $x$ = {0.035; 0.07; 0.1; 0.14}. Ранее ЯМР исследование этих образцов оказалось достаточно сложной задачей из-за сильного влияния гетеровалентного замещения стронцием на ПСМС и значительного ослабления сигнала $^{57}Fe$ по сравнению с фоном от висмута (рисунок 3.7). На большинстве образцов даже не удалось добиться информативного спектра. Важно отметить, что ранее методом мессбауэровской спектроскопии было показано, что в образцах серии $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$ существуют дополнительные позиции Fe, находящиеся в 5- и 4-кислородном окружении (в дополнение к 6-координированному Fe в исходном BFO) [167]. Однако, сверхтонкие поля на них на 7 – 15% меньше, так что они не изменяют картину спектра ПСМС $^{57}Fe$.

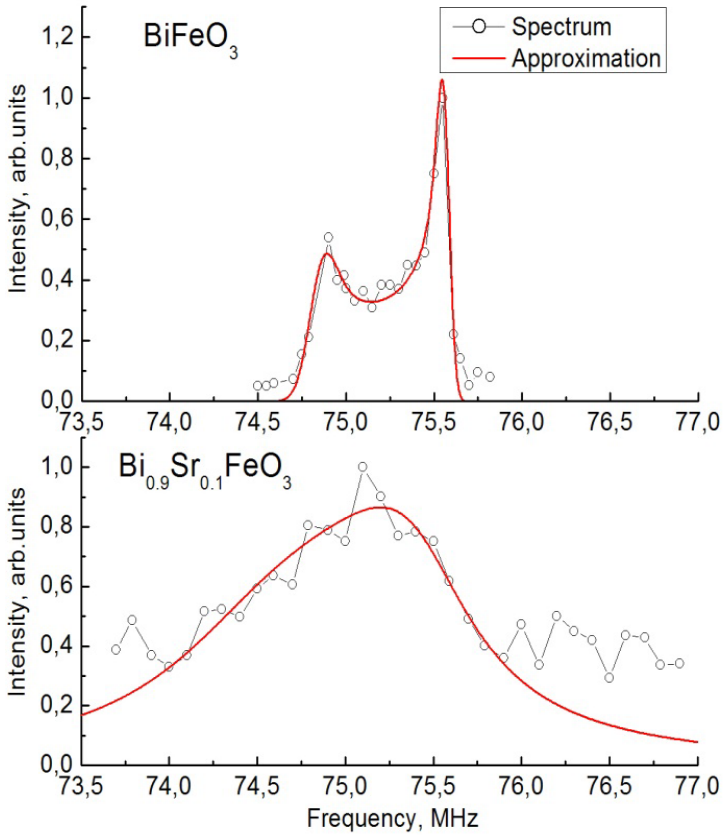


**Рисунок 3.7** ЯМР-спектры перовскитов $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$ при x=0 (обогащение 95% $^{57}Fe$); 0.1 (обогащение 10% $^{57}Fe$) при 11К из первого исследования [А1].

Применение разработанного нами протокола значительно улучшило качество спектра по сравнению с измерениями 2012 года. На рисунке 3.8 представлены четыре спектра сравнительно хорошего разрешения и достаточно высоким соотношением Сигнал/Шум, иллюстрирующие эволюцию ПСМС, легированного стронцием $BiFeO_3$.

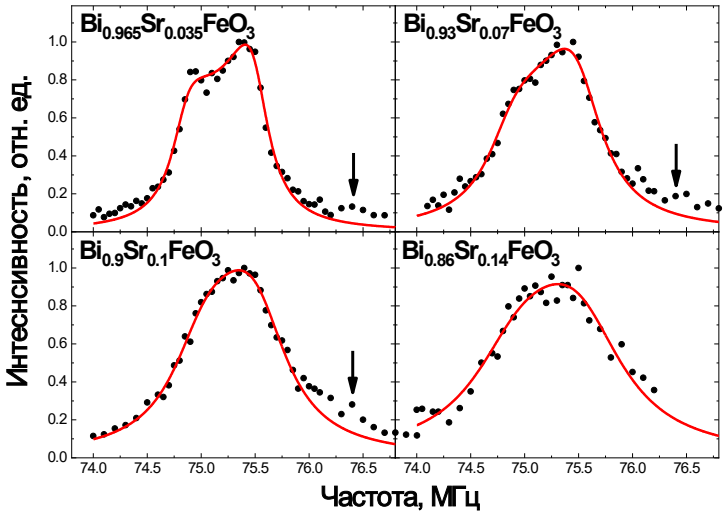


**Рисунок 3.8** ЯМР-спектр $^{57}Fe$ в нулевом поле образцов $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$ с x = {0.035; 0.07; 0.1; 0.14} при 4.2 K (черные кружки) и аппроксимации ПСМС в рамках модели ангармоничной циклоиды (красная линия). Черная стрелка указывает на область появления высокочастотного сигнала.

Во всей серии при росте степени легирования интенсивность сигнала уменьшалась. Причиной этому факту является нарушение дальнего порядка в образце и появление обрывов цепочки ПСМС [100]. Другой причиной может быть появление неоднородностей в процессе изменения структуры, и постепенное разрушение дальнего порядка и соответственно объема фазы с ПСМС.

В новой серии измерений была продемонстрирована возможность исследования эволюции структуры ПСМС при переходе от ромбоэдрической к кубической решетке в диапазоне легирования Sr 10% – 14%. Даже в образце с 14%-м легированием обнаруживается неоднородное уширение спектра $^{57}Fe$, которое можно трактовать как спектр фрагментов ПСМС. Существование ПСМС при 14%-м легировании согласуется с данными, полученными с помощью магнитометрии и мессбауэровской спектроскопии при низких температурах [100]. Все спектры вплоть до 14%-го легирования были аппроксимированы теоретическим спектром по модели циклоиды (см. параграф 1.4.3), полученные параметры приведены на рисунке 3.9. Наблюдается рост локальной ширины линии и отсутствие явной динамики в значении параметра ангармонизма *m* при росте степени легирования.

Были определены значения частот $\nu_{\parallel}$ и $\nu\perp$, предполагая упрощенную зависимость частоты для ЯМР в нулевом поле от угла циклоиды $\theta$: $\nu(\theta) = \nu_{\perp} + (\nu_{\parallel} - \nu_{\perp})\cos^2\theta$. На рисунке 3.9 видно, что легирование стронцием не оказывает существенного влияния на абсолютные значение локальных полей ($h_{loc} = \nu/\gamma$) и анизотропию.

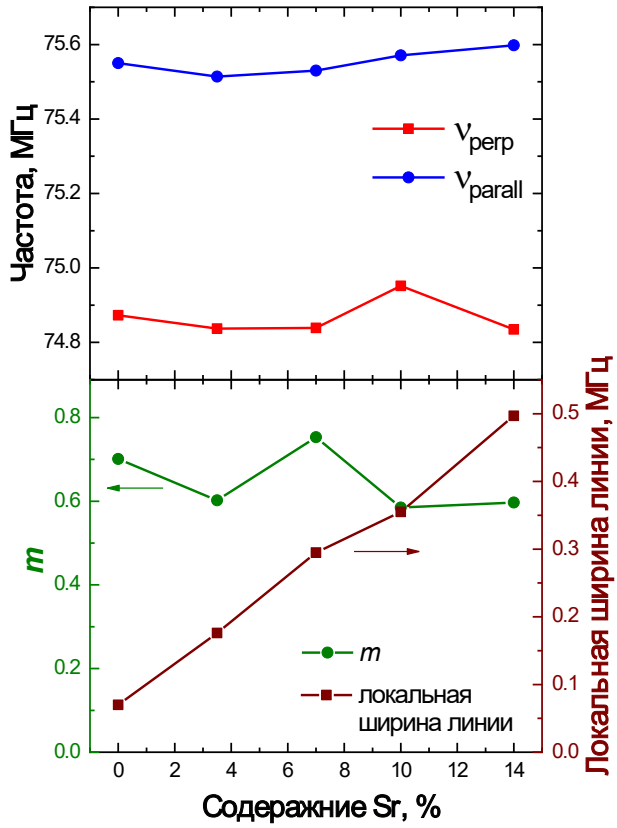


**Рисунок 3.9** Зависимость частот, соответствующих левому и правому пикам, локальных ширин линий и параметра ангармонизма в зависимости от содержания стронция

Практически на всех аппроксимированных спектрах были обнаружены признаки дополнительной линии при более высокой частоте, эта область обозначена стрелкой на рисунке 3.8. К сожалению, не удалось наблюдать эту линию 14%-Sr образце из-за общего по спектру спада интенсивности сигнала $^{57}$Fe и большой ширины основной линии. Похожий эффект, описанный в предыдущем разделе, наблюдался также при исследовании феррита висмута, легированного лантаном [А2] на частоте 76.15 МГц. Вероятно, этот эффект вызван наличием замещающих атомов в ближайшем окружении части атомов железа.

### 3.2.4. Магнитометрия

Также для этой серии были проведены магнитные измерения, результаты которых приведены на рисунке 3.10. Коэрцитивная сила определялась суммой расстояний точек пересечения петли гистерезиса с осью *x*, деленной пополам, остаточная намагниченность – суммой расстояний точек пересечения петли гистерезиса с осью *y*, деленной пополам, обменное смещение определялось как величина смещения центра петли гистерезиса вдоль оси *x*. Практически линейный рост намагниченности говорит о сохранности ПСМС в образце. Впрочем, если ранее рост коэрцитивной силы был обнаружен при 15% содержании стронция [100], мы наблюдаем изменения свойств уже при 7% легировании. Эти наблюдения говорят о том, что уже при 7%, а не при 15%, как считалось ранее [100], наблюдается ослабление ПСМС и появление некомпенсированного суммарного магнитного момента. По полученным данным наблюдается скачок магнитных свойств начиная с 7% легирования стронцием: при 7% мы видим локальный максимум коэрцитивной силы, при 10% локальный максимум остаточной намагниченности, также появляется обменное смещение, величина которого растет по мере увеличения степени легирования.

Улучшение магнитных свойств соединения очевидно связано с разрушением ПСМС и высвобождением магнитного момента, который ранее был заключен в циклоиду. Уже 7%-ое легирование феррита висмута стронцием приводит к проявлению в нем магнитных свойств, появлению гистерезиса с ненулевой остаточной намагниченностью и коэрцитивной силой, за которые отвечают участки с разрушенной циклоидой. Рост обменного смещения вероятно связан с возникновением все большего количества областей соприкосновения участков с ПСМС и без.

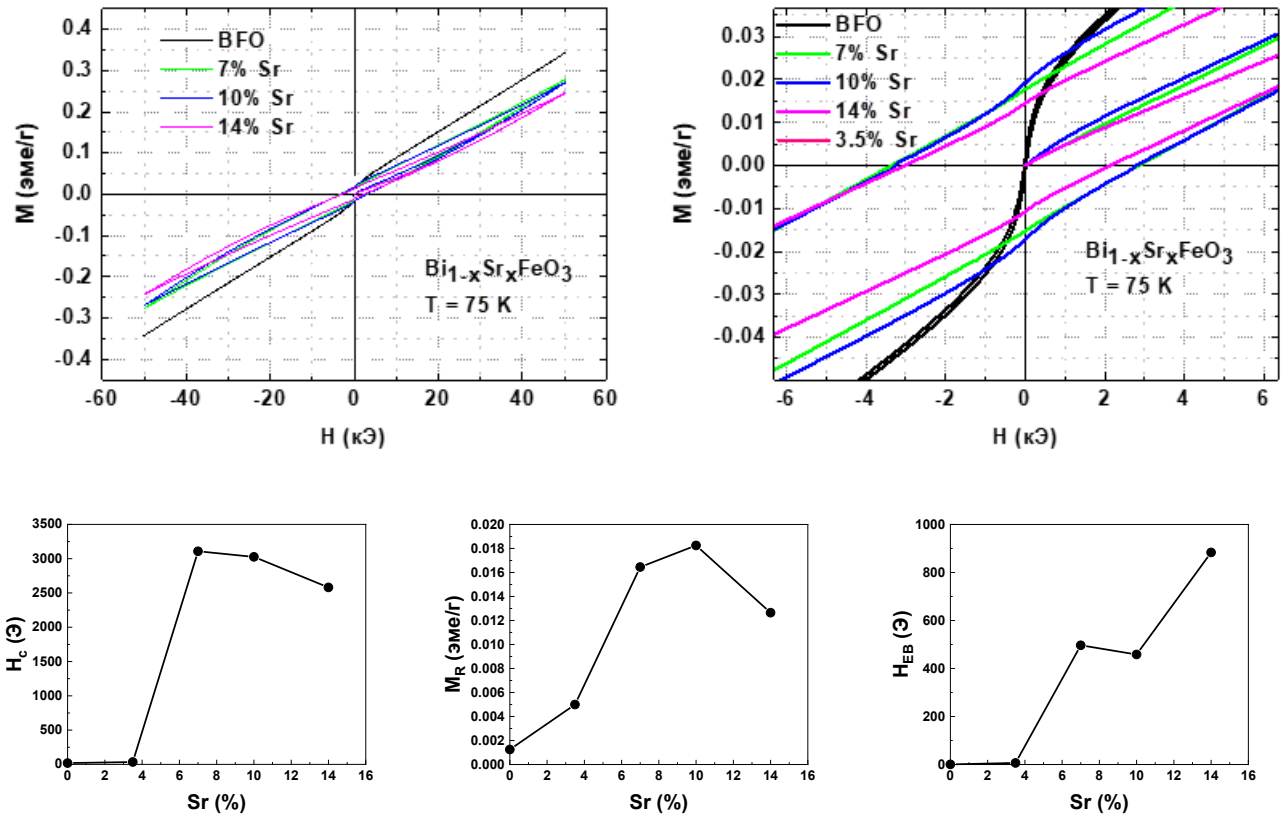


**Рисунок 3.10** Магнитные данные образцов серии $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$ и их анализ. На верхней панели – зависимости *M*(*H*) в диапазоне от -60 до 60 кЭ слева, увеличенный фрагмент петель гистерезиса справа, внизу (слева направо): коэрцитивная сила, остаточная намагниченность, обменное смещение.

### 3.2.5. Выводы

При исследовании серии образцов BFO, легированных стронцием, было показано присутствие пространственной спин-модулированной структуры при достаточно большом содержании Sr, вплоть до 14%. В то же время, локальная ширина линии ZF NMR быстро растет при увеличении степени легирования, что свидетельствует о нарастании беспорядка. Характерные параметры ПСМС, такие как параметр ангармонизма и величины локальных полей, практически не меняются. В отличие от случая гомовалентного замещения ($La^{3+}$), гетеровалентный замещающий $Sr^{2+}$ вероятно не разрушает ПСМС, а уменьшает объем фазы, в которой она присутствует. Магнитные свойства образцов серии также меняются по мере увеличения степени легирования стронцием, что, однако, связано не с

модификацией ПСМС, так как ее характеристики остаются неизменными, а с разрушением дальнего порядка и появлением участков с разрушенной ПСМС между сохранившимися фрагментами. Появление кислородных вакансий и, соответственно, позиции железа в тетраэдрическом окружении также вносит вклад в локальные ослабления порядка, составляющего ПСМС.

## 3.3. Исследование серии $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$

Легирование позиций немагнитного Bi магнитным ионом перспективно с точки зрения создания магнитных взаимодействий между позициями, что может существенно модифицировать или даже разрушить ПСМС [117,168–170].

Существует множество работ, демонстрирующих изменение магнитных свойств тонких пленок $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ за счет легирования тербием. В то же время нет уверенности в том, что эти изменения вызваны исключительно легированием, а не сочетанием легирования и эффекта перехода к наноразмерным объектам [171]. Несколько работ, исследующие магнитные свойства объемных образцов свидетельствуют о появлении слабого магнетизма при легировании тербием, что может объясняться постепенным подавлением спиновой циклоиды [113] или даже ее частичным разрушением [114].

Задачей этого раздела является исследование эффекта легирования феррита висмута магнитным ионом $Tb^{3+}$, обладающим также существенно меньшим ионным радиусом по сравнению с ионным радиусом висмута.

### 3.3.1. Исследуемые образцы

Поликристаллические образцы серии мультиферроиков $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ с $\{x = 0, 0.015, 0.03, 0.05, 0.085$ и $0.16\}$ с относительным содержанием стабильного изотопа железа $^{57}Fe$ в 10% были изготовлены стандартным методом твердофазной керамической технологии.

### 3.3.2. Кристаллическая структура

Кристаллическая структура была определена с помощью настольного рентгеновского дифрактометра Rigaku Miniflex 600. Рентгенограммы исследуемых образцов при комнатной температуре приведены на рисунке 3.11, кристаллическая решетка и параметры образцов – в Таблице 3.4.

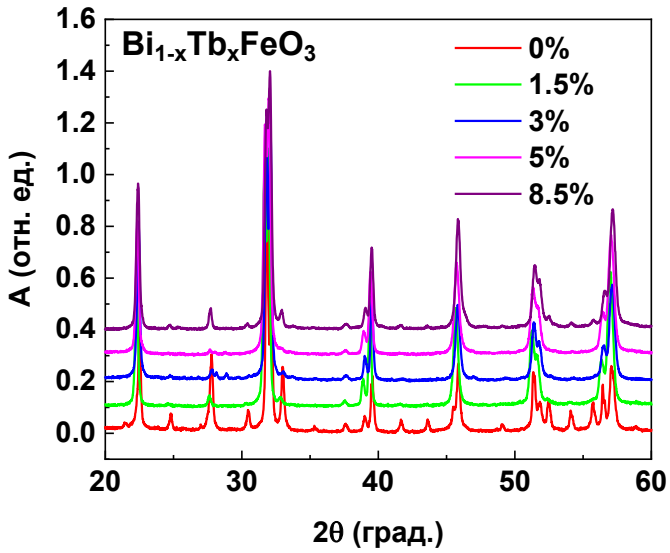


**Рисунок 3.11** Рентгенограммы образцов серии $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$.

**Таблица 3.4** Кристаллическая решетка и параметры образцов системы $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$

| x | Тип решетки | a, Å | α, градусы | Объем ячейки, Å$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | Ромбоэдрическая *R3c* | 3.960 | 89.42 | 62.089 |
| 0.015 | Ромбоэдрическая *R3c* | 3.955 | 89.47 | 61.842 |
| 0.03 | Ромбоэдрическая *R3c* | 3.957 | 89.48 | 61.951 |
| 0.05 | Ромбоэдрическая *R3c* | 3.957 | 89.51 | 62.706 |
| 0.085 | Ромбоэдрическая *R3c* | 3.956 | 89.54 | 61.539 |
| 0.16 | Ромбоэдрическая *R3c* | 3.948 | 89.55 | 61.549 |
| | Орторомбическая *Pnma* | a = 7.986;<br>b = 8.238;<br>c = 5.971 | | 392.82 |

Все образцы серии, за исключением $x$ = 16%, представляют собой преимущественно фазу с ромбоэдрической структурой *R*3*c* с небольшим количеством побочных фаз (Таблица 3.5) в зависимости от уровня легирования [172]. Результаты рентгенографии и анализа параметров *R*3*c* фазы и полученных данных приведены на рисунке 3.12.

**Таблица 3.5** Относительные массовые количества фаз, присутствующих в образцах.

| $x$, % | $Bi_2FeO_9$ | $Bi_{25}FeO_{40}$ | *R*3*c* | *Pnma* |
|---|---|---|---|---|
| 1.5 | 0.0493 | 0.0266 | 0.924 | - |
| 3 | 0.0251 | 0.0283 | 0.947 | - |
| 5 | 0.03 | 0.012 | 0.958 | - |
| 8.5 | 0.0162 | 0.0601 | 0.924 | - |
| 16 | - | - | 0.396 | 0.604 |

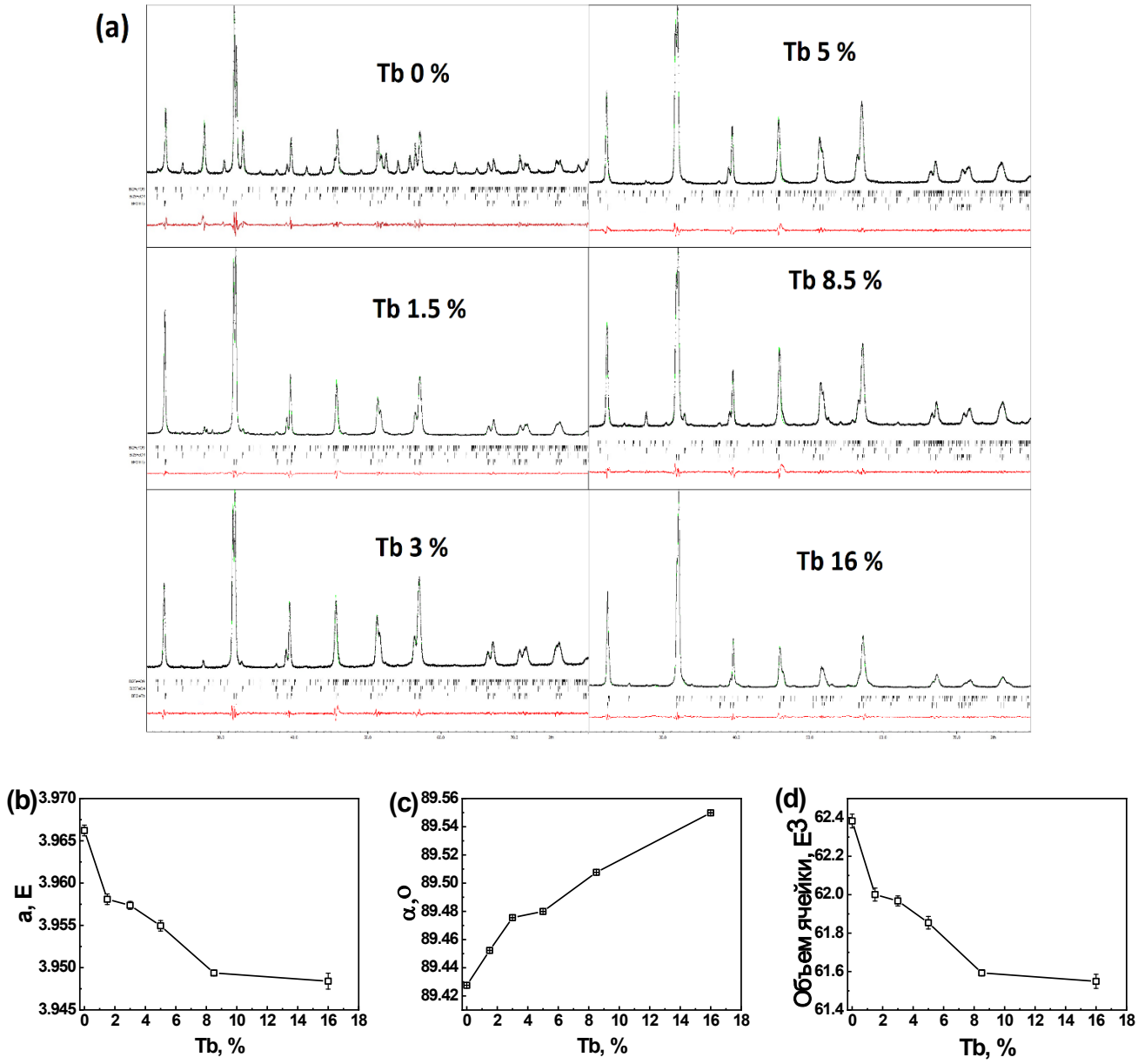


**Рисунок 3.12** Эволюция псевдокубической структуры $BiFeO_3$ при легировании тербием: a) рентгенограммы образцов, b) параметр решетки, c) ромбоэдрический угол и d) зависимость объема ячейки от степени легирования тербием.

### 3.3.3. Особенности процесса измерений

С ростом замещения тербием параметр решетки *a* и объем ячейки монотонно уменьшаются, в то время как ромбоэдрический угол *α* растет вплоть до 90°. Структурный переход к орторомбической структуре [172] происходит при увеличении количества внедренного Tb. Так, в образце с 16% замещением висмута тербием мы обнаруживаем сосуществование ромбоэдрической (*R*3*c*) и орторомбической (*Pnma*) фаз (Таблица 3.5), что коррелирует с ранее проведенными исследованиями [115].

Так как $Tb^{3+}$ является магнитным ионом и вовлекается в спин-спиновое взаимодействие с $Fe^{3+}$[168], полностью следовать разработанному протоколу [39] оказывается невозможно. Скорость релаксации $1/T_2$ ядер $^{57}Fe$ стремительно растет при увеличении степени легирования соединения ионом $Tb^{3+}$. При этом соответствующее падение интенсивности спинового эха оказывается также зависимым от частоты, так что полное исключение сигнала от $Bi^{3+}$ с помощью увеличения промежутков $\tau$ между РЧ импульсами последовательности спинового эха привело бы к значительному искажению интересующего нас спектра.

Для оценки искажений мы провели исследование и сравнили спектры двух образцов, легированных 8.5% Tb: обогащенный 10% изотопа $^{57}Fe$ и с естественным содержанием 2.119% изотопа $^{57}Fe$ и заключили, что уровень фона от висмута достаточно низок в 10%-обогащенных образцах $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ в сравнении с интенсивностью сигнала $^{57}Fe$ (рисунок 3.13). Однако, при анализе приведенных далее спектров следует учитывать, что незначительный остаток от фона $^{209}Bi$ все-таки присутствует и может внести небольшое искажение в наблюдаемый параметр ангармонизма *m*.

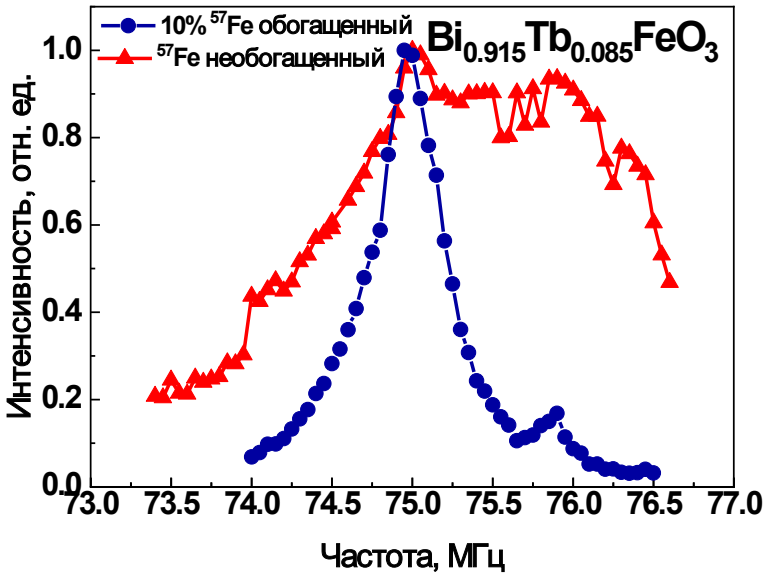


**Рисунок 3.13** Сравнение спектров $Bi_{0.915}Tb_{0.085}FeO_3$ обогащенного до 10% $^{57}Fe$ (синие кружки) и необогащенного (красные треугольники) образцов.

### 3.3.4. ЯМР-спектры $^{57}Fe$ системы $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$

На рисунке 3.14 приведены все спектры в едином масштабе. Здесь видно, что они ограничены одним диапазоном частот, при этом слева, при более низких частотах, наблюдается уширение, которое относится к ранее упомянутому фону от висмута. Полное разрушение ПСМС привело бы к изотропному уширению в обоих направлениях – в области низких и высоких частот, что мы и наблюдали в образцах феррита висмута, легированных лантаном [A2]. Все образцы серии, кроме конечного $Bi_{0.84}Tb_{0.16}FeO_3$, демонстрируют последовательную эволюцию спектра с уменьшением относительной интенсивности правого пика ПСМС при росте степени легирования тербием.

Отличие спектра легированного 16% тербием образца объясняется появлением большой объемной доли орторомбической фазы, в частности:

(i) Обнаружение более чем 60% орторомбической фазы в данном образце ведет к неизвестному распределению тербия между двумя сосуществующими

фазами (R3c и Pnma), поэтому нельзя быть уверенным в стехиометрии ромбоэдрической фазы;

(ii) Значения локальных сверхтонких полей конечного соединения системы $TbFeO_3$, обладающего также орторомбической структурой, попадают в исследуемый диапазон [173]. Поэтому при сосуществовании орторомбической фазы и основной ромбоэдрической фазы с неизвестным содержанием тербия, крайне вероятна суперпозиция спектров ЯМР $^{57}Fe$ обеих фаз.

В связи с вышесказанным, этот 16% образец был исключен из дальнейшего рассмотрения.

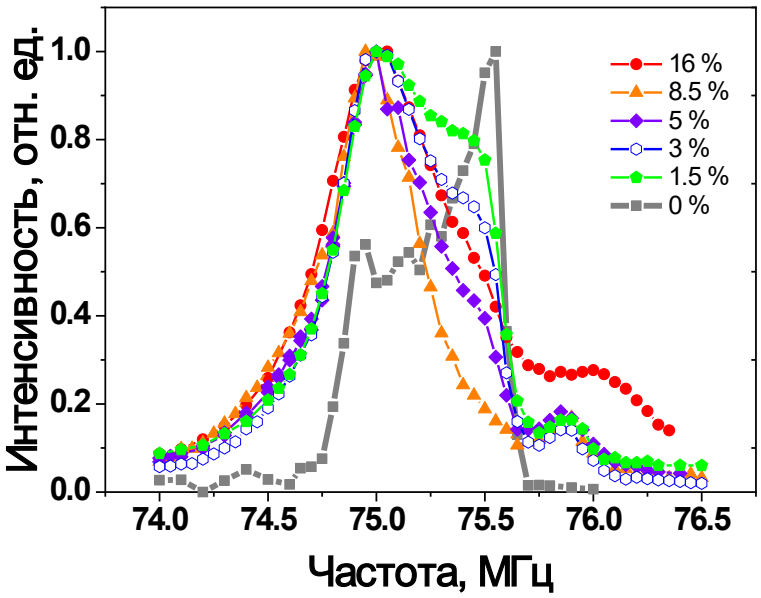


**Рисунок 3.14** Спектр ЯМР в нулевом поле серии $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ при 4.2 K.

На рисунке 3.15 приводятся спектры ЯМР $^{57}Fe$ в нулевом поле серии $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$, обработанные по модели Залесского [140] (уравнения (1.39) и (1.40)) с локальным изотропным уширением, так же как в работах по легированию лантаном и висмутом в предыдущих разделах. Симуляции описывают спектры с высокой точностью, локальные ширины всех этих спектров очень близки. В то же время уширение в сторону низких частот не описывается использованной моделью, что также говорит в пользу влияния остаточного фона от висмута на вид спектра.

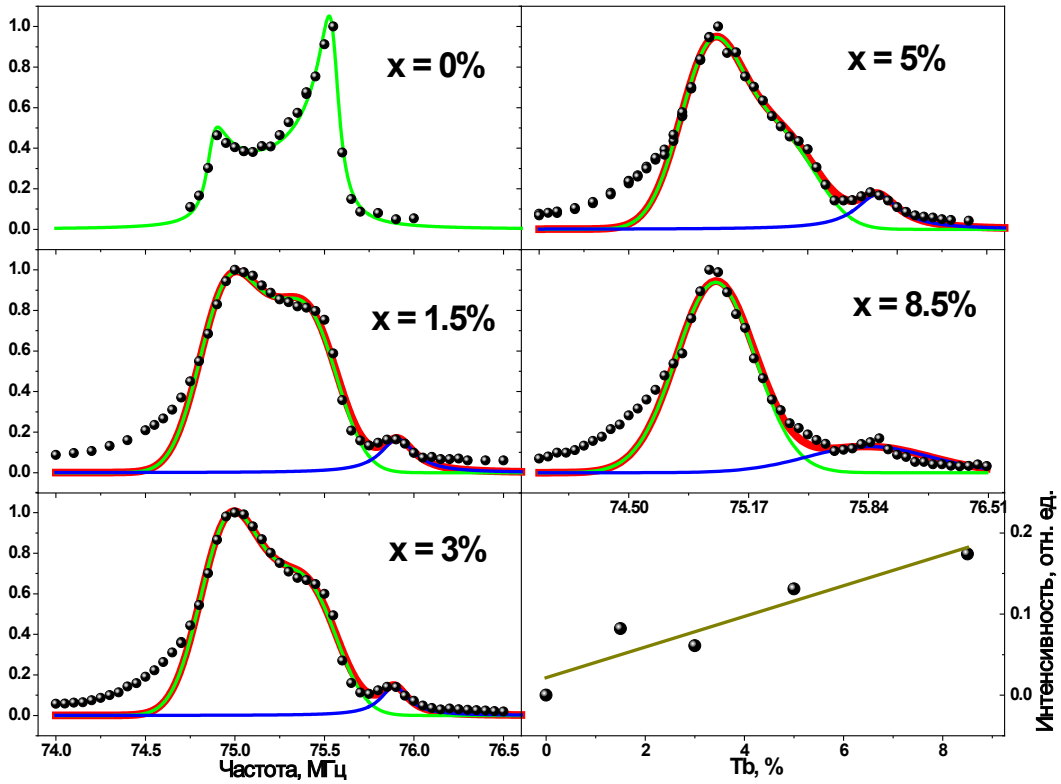


**Рисунок 3.15** ЯМР $^{57}$Fe в нулевом поле при 4.2 K (черные сферы), аппроксимированный в соответствии с моделью циклоиды (зеленая линия) [140] с дополнительной линией Лоренца, описывающей высокочастотный пик (синяя линия), их сумма описывается красной линией. Образец, легированный 8.5% Tb, аппроксимирован двумя Гауссами, так как параметр ангармонизма m = 1, что говорит о вырождении ПСМС. Нижняя правая панель представляет относительную интегральную интенсивность высокочастотной линии.

Результаты этих измерений показывают, что анизотропия типа «легкая ось» исходного соединения меняется на «легкую плоскость» уже при сравнительно низкой степени легирования тербием в 1.5%. Это определяется из самого вида спектра: меняется его асимметрия, при «легкой оси» высокочастотный пик выше, при «легкой плоскости» выше становится низкочастотный пик.

Обнаружено, что частоты, соответствующие левому и правому пикам, практически не меняются для образцов всей серии (рисунок 3.16(а)) и соответствуют ранее наблюдавшимся в обогащенном и необогащенном чистом

$BiFeO_3$, а также при наличии замещения [A2, A3]. Также обнаруживается дополнительная высокочастотная линия на частоте 75.85 МГц, видимо, аналог ранее обнаруженной в соединениях феррита висмута, легированного La и Sr [A2, A3], соответствующая тем ядрам $^{57}Fe$, в ближайшем окружении которых находятся замещающие атомы. Это подтверждается зависимостью относительной интегральной интенсивности ВЧ-линии, успешно апроксимирующейся линейной функцией (рисунок 3.15, правая нижняя панель). Также линейность при малых замещениях свидетельствует о том, что вероятно при малых степенях замещения атомы распределены равномерно.

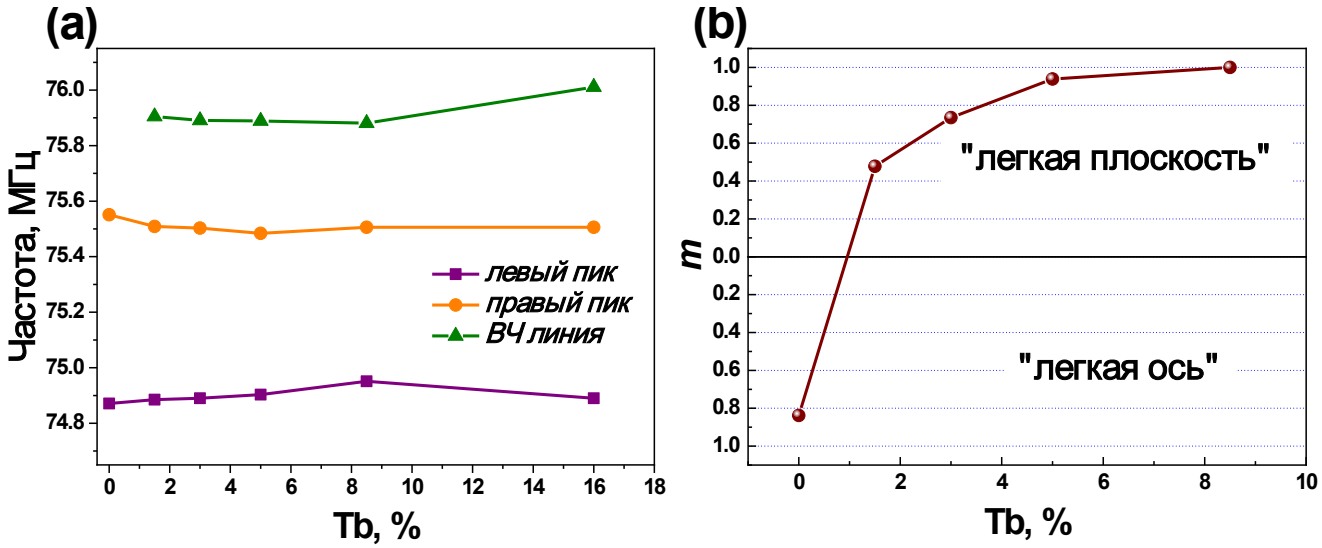


**Рисунок 3.16** Зависимость от уровня легирования a) частот правого (~75.55 МГц), левого (~74.95 МГц) и высокочастотного пиков (~75.85 МГц), b) параметра ангармонизма. *При рассмотрении правого рисунка важно помнить, что параметр $m \geq 0$ по определению, поэтому на вертикальные оси нанесены положительные числа выше и ниже горизонтальной, и эти четверти отвечают за разные типы анизотропии.*

Самый интересный результат мы получили при исследовании параметра ангармонизма *m* серии $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$. Как видно из рисунка 3.16(b) тип анизотропии меняется при очень небольшом (1.5%) содержании Tb, циклоида становится все более и более ангармоничной при росте уровня легирования. В итоге, при

легировании до 8.5% *m* достигает значения 1, в то время как при исследовании феррита висмута, легированного лантаном мы наблюдали монотонное уменьшение *m* вплоть до разрушения ПСМС [A2]. В то же время легирование стронцием вообще не влияет на параметр ангармонизма *m* при 4.2 K [A3]. Параметр ангармонизма *m* равный единице при *x* = 8.5% свидетельствует о том, что в этом образце магнитная структура коллинеарна. Подобный эффект был обнаружен при легировании *B*-подрешетки феррита висмута $Co^{3+}$ [165].

Редкоземельные элементы, обладающие магнитным моментом, могут оказывать влияние и на магнитную, и на кристаллическую структуру за счет ряда эффектов, таких как [116]:

- взаимодействие магнитных моментов $Tb^{3+}$ и $Fe^{3+}$, усложняющее взаимодействие $Fe^{3+} – O – Fe^{3+}$;

- влияние большого эффективного момента $Tb^{3+}$;

- искажение кристаллической решетки, вызванное разницей ионных радиусов исходного иона и замещающего ($r_{Bi3+}$ = 1.40 Å, $r_{Tb3+}$ = 1.27 Å).

Согласно нашим измерениям, образец с *x* = 8.5% Tb удовлетворяет критерию условий фазового перехода между коллинеарной и циклоидной фазами [174]:

$$\gamma = \frac{4}{\pi P_s}\sqrt{AK_u} \tag{3.2}$$

где $P_s$ это спонтанная электрическая поляризация, $A$ – энергия неоднородного обмена, $K_u$ – константа одноосной магнитной анизотропии, $\gamma$ – неоднородная релятивистская постоянная.

### 3.3.5. Выводы

Была исследована серия образцов $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ с $x$ = {1.5%; 3%; 5%; 8.5%; 16%}. Образцы с $x$ до 8.5% включительно демонстрируют ромбоэдрическую фазу с небольшим количеством вторичных примесей. Легированный 16% тербия образец представляет собой смесь ромбоэдрической и орторомбической фаз.

Также была обнаружена дополнительная линия на частоте 75.85 МГц. Ее интенсивность растет линейно при увеличении уровня легирования, что, предположительно, связано с увеличением количества ионов Fe, имеющих в своем ближайшем окружении замещающий атом.

ЯМР-измерения в нулевом поле при 4.2 K обнаружили, что легирование даже 1.5% тербия инвертирует тип анизотропии с «легкой оси» на «легкую плоскость», а уже при $x$ = 8.5% образец демонстрирует коллинеарную магнитную структуру с параметром ангармонизма $m$ = 1.

Обнаруженный с помощью ЯМР переход магнитной структуры из ПСМС в коллинеарную происходит при сохранении ромбоэдрической структуры.

Согласно вышеописанным измерениям и литературным данным в диапазоне $x$ = (8.5 – 12%) соединения $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ будут сохранять ромбоэдрическую структуру и однофазность, при этом ПСМС у них уже разрушена. Это сочетание свойств может решить проблему с «запертым» из-за ПСМС магнитным моментом при сохранении спонтанной электрической поляризации за счет неортогональной кристаллической решетки.

## 3.4. Сравнение и анализ характеристик легированных образцов

### 3.4.1. Характеристики замещающих атомов

Изменение угла ромбоэдрической ячейки может быть вызвано целым рядом факторов. Так, например, в случае легирования BFO атомами Sr при близком значении ионного радиуса, отличается валентность замещающего иона; в случае с

легированием Tb – мы внедряем магнитный ион с не полностью заполненной 4*f*-оболочкой и значительно меньшим ионным радиусом, в случае с лантаном мы наблюдаем гомовалентное замещение немагнитным ионом с меньшим ионным радиусом.

**Таблица 3.6** Характеристики атомов, входящих в соединения образцов

| Атом | Валентность в соединении | Ионный радиус в 12-координационном окружении [161] | Электронная конфигурация |
|---|---|---|---|
| Bi | 3+ | 1.45 | [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^0$ |
| Tb | 3+ | 1.27 | [Xe] $4f^6$ $6s^2$ |
| Sr | 2+ | 1.44 | [Kr] $5s^0$ |
| La | 3+ | 1.36 | [Xe] $5d^0$ $6s^0$ |

Определение ионных радиусов производилось на основе табличных данных [161] путем экстраполяции имеющихся данных до нужного координационного числа.

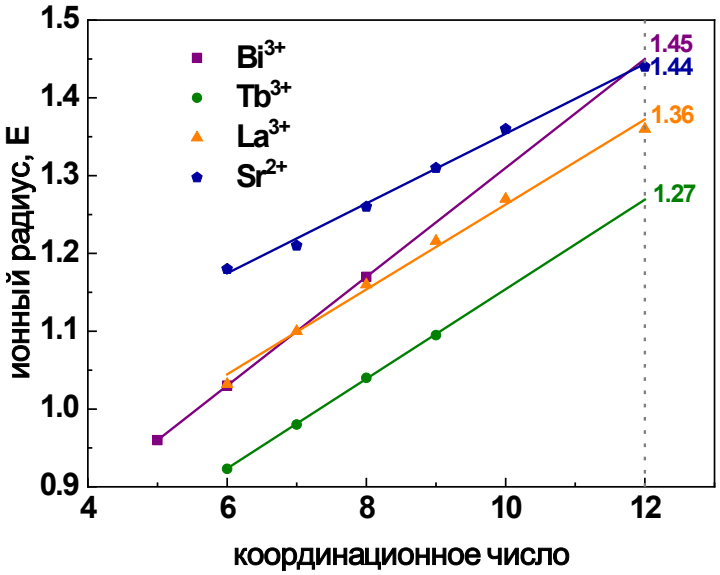


**Рисунок 3.17** Определение ионного радиуса методом линейной экстраполяции.

### 3.4.2. Влияние замещения на кристаллическую структуру

На рисунке 3.18 приведены концентрационные зависимости ромбоэдрического угла для малых концентраций атомов La, Tb, Sr. Видно, что во всех сериях углы по мере роста концентрации замещающих атомов увеличиваются, стремясь к 90°, приближая структуру к переходу в орторомбическую симметрию.

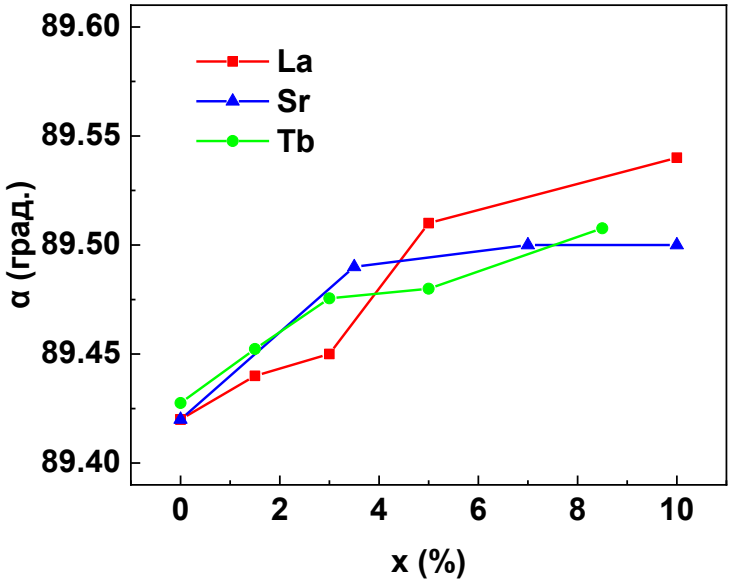


**Рисунок 3.18** Концентрационная зависимость ромбоэдрического угла $\alpha_{rh}$, измеренного при комнатной температуре для соединений серий $Bi_{1-x}A_xFeO_3$.

Для определения стабильности и степени отклонения от идеальной кубической структуры перовскита были рассчитаны факторы толерантности Гольдшмидта.

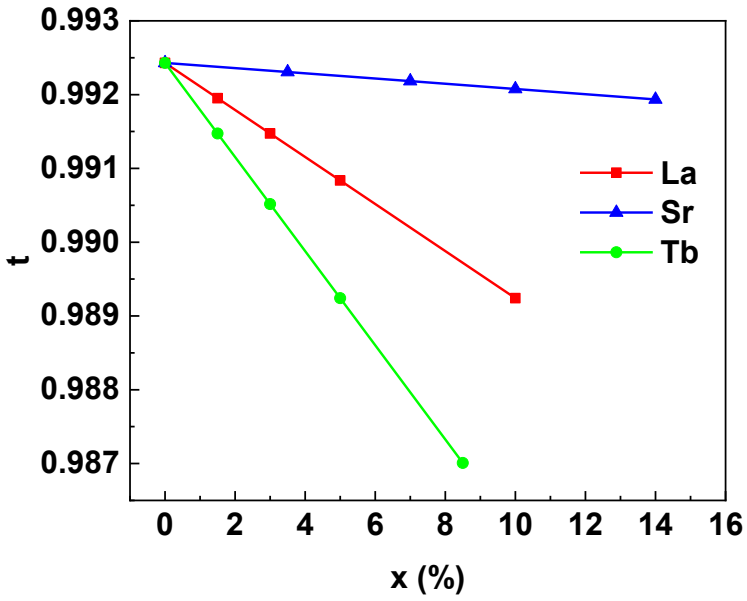


**Рисунок 3.19** Определение фактора толерантности Гольдшмидта

Видно, что эффективнее всего из чисто кристаллографических соображений активнее всего на фактор толерантности t влияет легирование тербием, в то же время под воздействием легирования стронцием он меняется очень медленно. На примере соединений $Pb(Zr,Ti)O_3$ наблюдалось, что чем более крупный ион замещает B-элемент, уменьшая фактор толерантности, тем более активно начинают поворачиваться кислородные октаэдры его окружающие [175]. Соответственно, более быстрое снижение значения фактора толерантности при легировании Tb приводит к более активному повороту кислородных октаэдров [176], что в свою очередь влияет на угол связи Fe – O – Fe и меняет магнитные свойства соединения. Вероятно, что процесс изменения угла связи Fe – O – Fe случае легирования тербием, приводящий к улучшению магнитных свойств, оказывается более быстрым, чем процесс структурного перехода из ромбоэдрической в орторомбическую структуру.

### 3.4.3. Влияние замещения на параметр ангармонизма

На рисунке приведены параметры ангармонизма для образцов всех серий при 4.2 К. Как видно из рисунка 3.20, только при легировании тербием наблюдается смена типа анизотропии с «легкой оси» на «легкую плоскость», что можно

интерпретировать как более быстрое изменение значений параметра ангармонизма. Между рисунками 3.20 и 3.19 видна корреляция из чего можно сделать вывод, что вклад оказываемый чисто структурными изменениями на магнитные свойства соединений на базе BFO значителен.

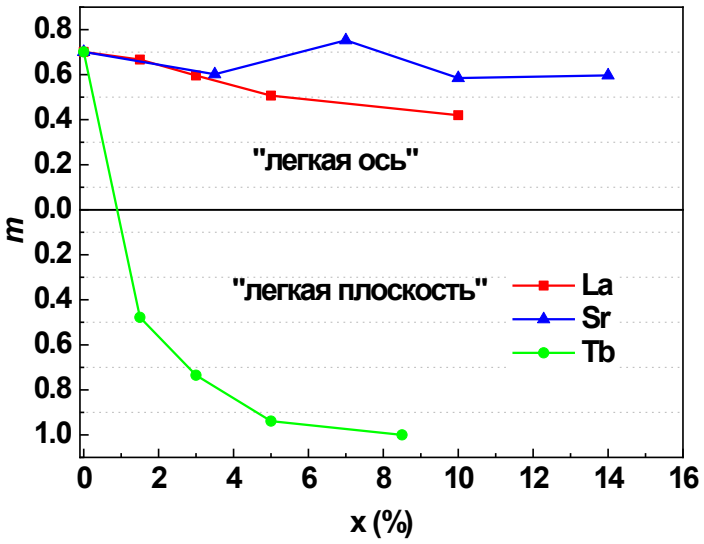


**Рисунок 3.20** Зависимость параметра ангармонизма от типа замещающего атома и процента замещения.

### 3.4.4. Влияние замещения на появление ВЧ-линии

Также интересным наблюдением являются высокочастотные (ВЧ) линии, обнаруженные в легированных образцах, располагающиеся правее основного спектра. Их интегральная интенсивность в случае La и Tb (в случае Sr, к сожалению, линию прописать не удалось из-за худшего качества спектра) линейно растет с увеличением уровня легирования, что подтверждает гипотезу о том, что ядра, сигнал от которых составляет эти линии, подвергаются влиянию замещающих атомов в ближайшем окружении. Причем, линии находятся на разных частотах:

**Таблица 3.7** Характеристика дополнительной ВЧ линии в зависимости от замещающего атома.

| Замещающий атом | частота, МГц |
|---|---|
| La | 76.15 |
| Sr | 76.35 |
| Tb | 75.85 |

Если рассчитать вероятность для атома Fe иметь некое количество замещающих атомов в ближайшем окружении для каждого уровня легирования (рисунок 3.21), то можно сделать предположение, что вклад в ВЧ линию вносят именно те атомы, в ближайшем окружении которых находится по два замещающих атома.

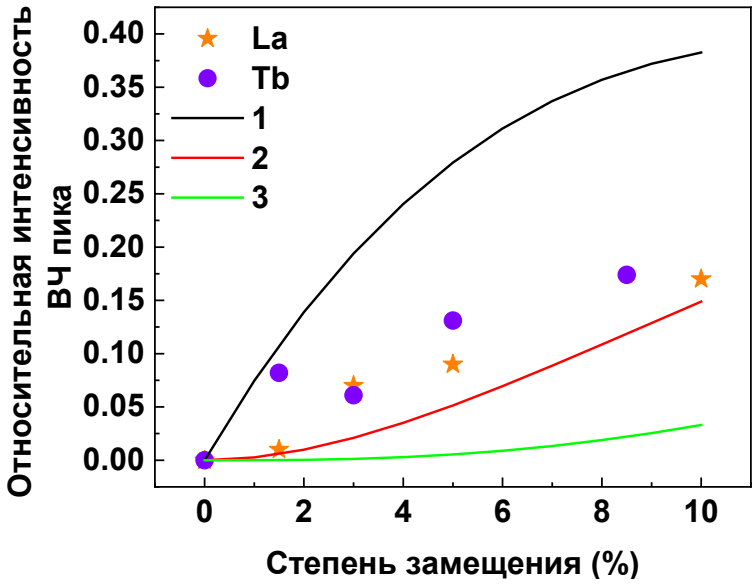


**Рисунок 3.21** Зависимость относительной интенсивности ВЧ-линии от степени замещения в случае замещения лантаном (оранжевые звезды) и тербием (фиолетовые круги). Сплошными линиями показаны расчетные вероятности нахождения одного (черная), двух (красная) или трех (зеленая) замещающих атомов в ближайшем окружении.

### 3.4.5. Выводы

В результате сравнения данных, полученных в предыдущих трех разделах, было обнаружено, что все три замещающих атома приводят к появлению ВЧ линий справа от основного спектра, причем на разных частотах. Сравнение зависимости относительной интенсивности двух из этих линий с расчетными вероятностями нахождения замещающих атомов в ближайшем окружении позволяют предположить, что основным источником этой линии являются атомы Fe с 2 замещающими атомами в ближайшем окружении.

В случае замещения тербием и лантаном до 10% ромбоэдрический угол по мере увеличения уровня замещения раскрывается, приближая структуру к орторомбической, а в случае замещения стронцием выходит на плато при ~6% замещения и далее меняется слабо.

Параметр ангармонизма при замещении висмута стронцием близок к константе, что подтверждает появление участков с орторомбической фазы, сосуществующих с фрагментами сохранившейся ПСМС. При замещении лантаном параметр ангармонизма постепенно снижается, а ПСМС становится все более гармоничной. В случае тербия уже при малом замещении в 1.5% резко меняется тип анизотропии с «легкой оси» на «легкую плоскость» и далее монотонно растет до 8.5%, где он выходит на единицу, а магнитная структура становится коллинеарной.

## 3.5. Влияние размерного эффекта нанокристаллов феррита висмута на пространственную спин-модулированную структуру

Другим способом подавления и модификации ПСМС может быть переход к наноразмерам. При уменьшении размера нанокристаллов и приближении его к величине периода циклоиды (60.5 нм при температуре 4.2 К [177]) наблюдается появление магнетизма [178]. Причинами появления магнетизма могут быть магнитные моменты на поверхности кристаллкристаллов, деформация циклоиды,

дефицит атомов кислорода, а также некомпенсированные фрагменты циклоиды. Различны мнения о том, что должно происходить с циклоидой при размере нанокристаллов, близком к ее периоду: некоторые работы сообщают, что магнитные свойства материала могут изменяться не за счет разрушения циклоиды, а за счет увеличения относительного числа приповерхностных атомов [131,132].

В этом разделе описано как с помощью ЯМР-спектроскопии удалось исследовать эффект уменьшения размеров нанокристаллкристаллов на ПСМС и ее параметры, а с помощью магнитометрии было исследовано улучшение магнитных характеристик материала при уменьшении размеров нанокристалла.

### 3.5.1. Исследуемые образцы

Образцы феррита висмута были приготовлены методом растворного горения. В качестве прекурсоров выступал висмута нитрат пентагидрат ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$), железа нитрат нонагидрат ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), и сахароза ($C_{12}H_{22}O_{11}$) в качестве органического топлива (чистота всех реагентов 99.9%).

Молярное соотношение нитрата висмута и нитрата железа в старотовой смеси 1:1, а отношение топливного компонента к нитратным группам реагентов ≈0.1, что соответствовало стехиометрии окислительно-восстановительной реакции горения сахарозы:

$$8Bi(NO_3)_3 + 8Fe(NO_3)_3 + 5C_{12}H_{22}NO_{11} = 8BiFeO_3 + 60CO_2 + 167H_2O + 24N_2$$

Для приготовления исходных соединений эквимолярная смесь $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ была растворена в 100 мл дистиллированной воды, с добавлением 10 мл 65%-го раствора $HNO_3$. Сахароза добавлялась в нитратный раствор при постоянном помешивании. После раствор подвергался термостатному нагреву при 170°C до изменения цвета, вызванного формированием комплекса. Далее он упаривался при 280°C до спонтанного самовозгорания.

Продукт сгорания подвергался нагреву в режиме «нагрев-изотермическая выдержка». Контроль размеров нанокристаллкристаллов основывался на различии

режимов нагрева, варьированием температуры или времени выдержки. Условия синтеза и характеристики полученных материалов приведены в Таблице 3.8

**Таблица 3.8** Условия синтеза и структурные зхарактеристики образцов.

| № | маркировка | Режим нагрева | | *a*, Å | *b*, Å | *c*, Å | *d*, nm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | *T*, °C | *t*, min | | | | |
| | | | | | | | |
| 1 | Исх. Продукт (продукт горения) | - | - | 5.58 | 5.58 | 13.86 | 40 |
| 2 | BFO-550 | 550 | 60 | 5.58 | 5.58 | 13.86 | 40 |
| 3 | BFO-350 | 350 | 120 | 5.58 | 5.58 | 13.87 | 50 |
| 4 | BFO-550-2 | 550 | 60 | 5.58 | 5.58 | 13.86 | 58 |
| 5 | BFO-750 | 750 | 20 | 5.58 | 5.58 | 13.87 | 135 |
| 6 | BFO-855 | 855 | 5 | 5.58 | 5.58 | 13.87 | 150 |
| 7 | Bulk BFO | Твердофазыний синтез [A3] | | 5.57 | 5.57 | 13.86 | More than ~ 1000 |

Фазовый состав был определен методом рентгеновской дифракции (XRD) с помощью дифрактометра Rigaku SmartLab 3, с излучением Cu*K*α. Средний размер областей когерентного рассеяния, который мы можем в первом приближении соотнести с размером нанокристаллов, *d* определялся с помощью формулы Шеррера с использованием рефлексов (012)/(024).

Магнитные свойства образцов были изучены с помощью магнитометра MPMS-XL5 SQUID, Quantum Design. Измерения проводились при температурах 6 K и 300 K. Измерения ЯМР в нулевом поле на ядрах $^{57}$Fe проводились при $T$ = 4.2 K в соответствии с разработанным протоколом [A3].

### 3.5.2. Рентгеновское исследование

На рисунке 3.22 приведены рентгенограммы образцов, описанных в таблице выше.

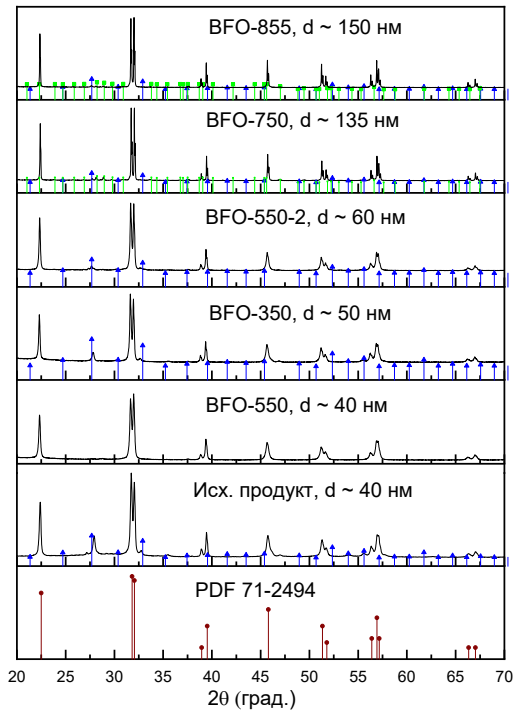


**Рисунок 3.22** Рентгенограммы образцов с нанесенными рефлексами от фаз ферритов более высокого порядка (синие треугольники $Bi_{25}FeO_{39}$, салатовые квадраты $Bi_2Fe_4O_9$).

Основная фаза на рентгенограммах всех образцов проиндексирована как $BiFeO_3$ с перовскитоподобной структурой, относящейся к пространственной группе *R*3*c* (PDF 71-2494). Почти все образцы содержат стандартные для феррита висмута примеси $Bi_2Fe_4O_9$ (PDF 25-90) и $Bi_{25}FeO_{39}$ (PDF 42-0201) [179]. Эти фазы фиксируются на рентгенограммах охлажденного образца и не всегда могут быть определены при исследованиях [180].

Основные параметры решетки приведены в таблице 3.8. Размеры нанокристаллов исследуемых образцов *d* находятся в окрестности величины периода ПСМС.

### 3.5.3. ЯМР-спектроскопия

На рисунке 3.23 приведены ЯМР-спектры $^{57}Fe$ в нулевом поле для всех образцов, измеренные при температуре жидкого гелия.

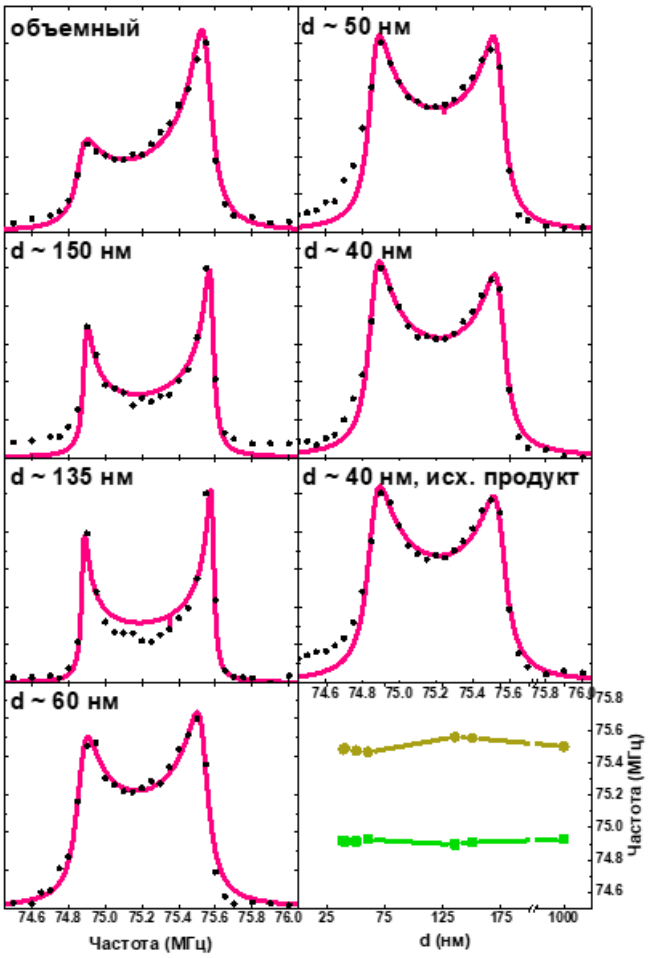


**Рисунок 3.23** ЯМР-спектры образцов нанокристаллов, полученные при T = 4.2 K. На правом нижнем графике приведены зависимости частот правого и левого пиков от размера нанокристаллов.

Как мы видим уже из самой формы полученных спектров, при уменьшении размера нанокристалла до периода ПСМС (62 нм при комнатной температуре, 60.5 нм при 4.2 K) и ниже, ПСМС не разрушается, что согласуется с данными из работы [132]. В этой работе авторы изучали изменение ПСМС с помощью мессбауэровской спектроскопии в диапазоне температур от 4.2 до 500 K в образцах с характерными размерами кристалла 54 нм, 150 нм и 1.6 мкм. Однако, как сами

авторы признают, оценка при 5 К не может быть признана надежной из-за слабого согласования расчетных и экспериментальных данных, что по словам авторов может быть связано с присутствием состояния спинового стекла в феррите висмута при этой температуре.

### 3.5.4. Зависимость параметра ангармонизма от размера нанокристаллов

С помощью модели [140] мы определили параметры ангармонизма образцов. Как видно на рисунке 3.23, теоретические кривые с хорошей точностью соответствуют экспериментальным данным и дают следующие значения для параметра ангармонизма (рисунок 3.24)

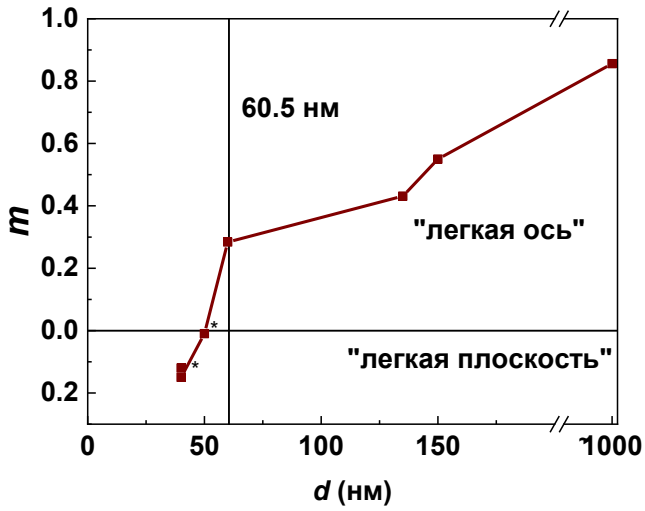


**Рисунок 3.24** Параметр ангармонизма ПСМС m как функция размера нанокрсталлита. * отмечены образцы с присутствием оксидных примесей (см. текст).

При уменьшении размера нанокристалла параметр ангармонизма циклоиды уменьшается вплоть до 0 при примерно 50 нм. При дальнейшем уменьшении размера нанокристаллов происходит смена типа анизотропии с «легкой оси» на «легкую плоскость», что выглядит как смена более высокого пика с правого на левый.

### 3.5.5. Примеси

Также на спектрах трех образцов наименьшего размера нанокристаллов были обнаружены фазы примесей, ранее не обнаруженные рентгеном (рисунок 3.25). Благодаря предыдущим исследованиям [153] удалось определить, что примеси состоят из магнетита и маггемита. К сожалению, определить количество примесей методом ЯМР не представляется возможным из-за различных коэффициентов магнитного усиления. Но мы видим, что даже если эта магнитная примесь и вносит свой вклад в основной спектр, ее влияние незначительно, так как в области основного спектра феррита висмута располагаются малоинтенсивные боковые участки спектра оксидов железа (см. рисунок 3.25, синяя и зеленая линии). Эта погрешность, вызванная присутствием оксидов, может привести к ошибке в оценке параметра ангармонизма, уменьшая наблюдаемый $m$ в случае типа анизотропии «легкая ось» и увеличивая для «легкой плоскости».

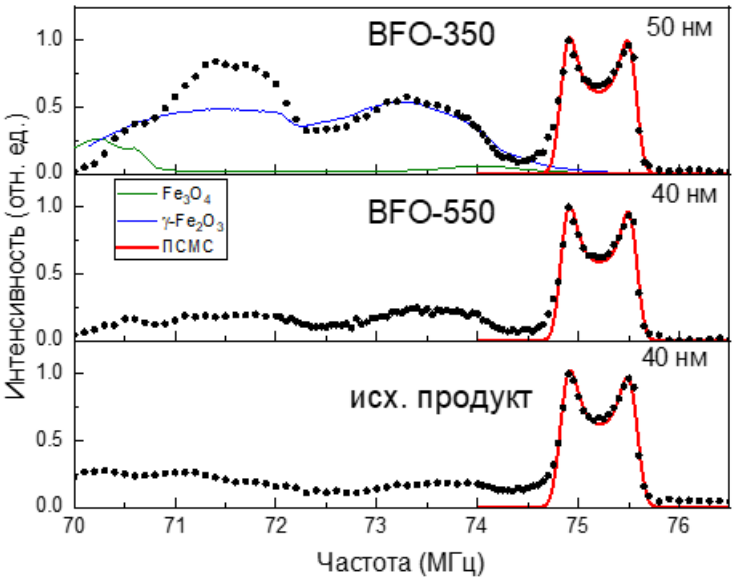


**Рисунок 3.25** Присутствие магнетита (зеленая линия) и маггемита (синяя линия) в части образцов.

### 3.5.6. Магнитометрия

Изученные образцы демонстрируют две группы магнитных петель гистерезиса: более крупные нанокристаллиты (D> 50 нм) ведут себя сходным с объемным $BiFeO_3$ образом, в то время как более мелкие (D ≤ 50 нм) демонстрируют почти насыщенные петли гистерезиса в приложенных полях от -50 до +50 кЭ (рис. 3.27). Это разделение наблюдается как при 6, так и при 300 К с небольшим изменением в поле и характеристиках намагниченности с температурой.

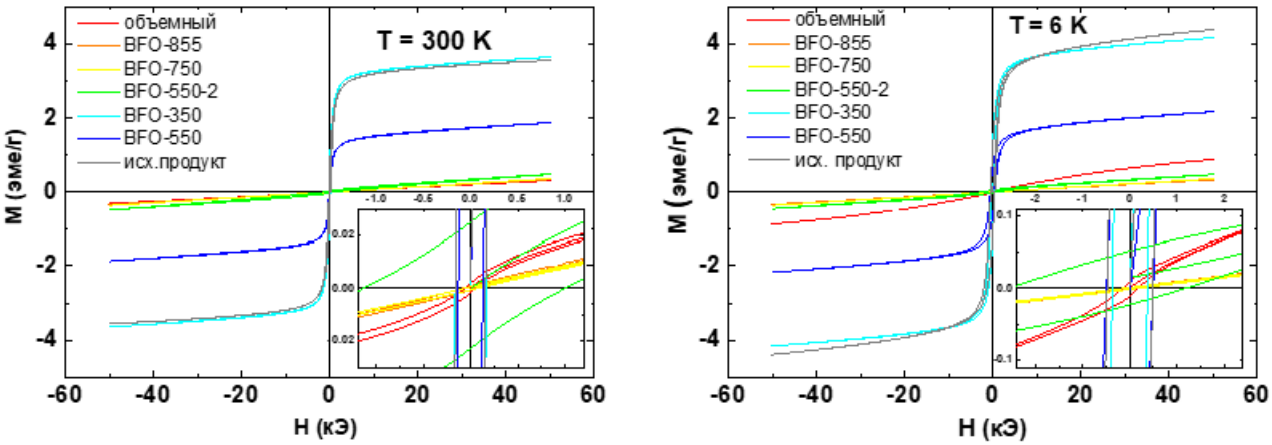


**Рисунок 3.26** Полевые зависимости намагниченности образцов наночастиц BFO различного размера, измеренные при 300 К (левая панель) и 6 К (правая панель). Для сравнения приведены кривые M(H) объемного образца.

На рис. 3.28 представлены количественные характеристики петель гистерезиса в виде функций размера нанокристаллитов: полная и остаточная намагниченность (M50кЭ и $M_R$), коэрцитивная сила ($H_C$) и обменное смещение ($H_{EB}$). На всех зависимостях можно наблюдать особенности вблизи размеров нанокристаллитов, близких к периоду циклоиды ~ 60,5 нм.

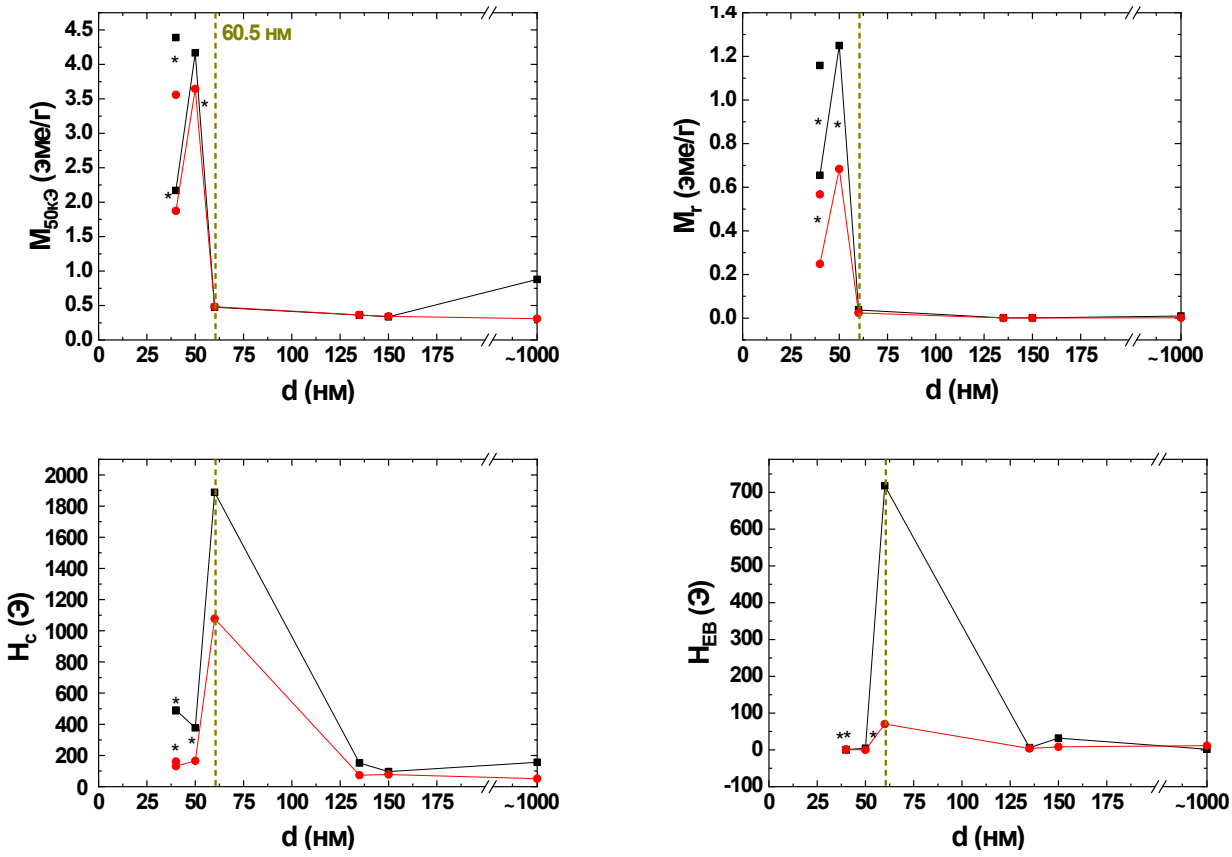


**Рисунок 3.27.** Анализ петель гистерезиса. Красными кружками обозначены данные, полученные при T = 300 K, черными квадратами – при T = 6 K. Знаком "*" отмечены образцы, в которых методом ЯМР-спектроскопии были обнаружены оксиды железа. «Исходный продукт» отмечен экспериментальными точками, не связанными с основной серией линией.

Ранее установленное присутствие магнитных примесей, таких как простые оксиды железа и $Bi_2Fe_4O_9$, заставляет нас скептически относиться к результатам некоторых образцов. В частности, улучшенная намагниченность в трех образцах с наименьшими размерами нанокристаллитов (*d* до 50 нм) может быть связана, по крайней мере, частично, с простыми оксидами, обнаруженными с помощью ЯМР. Стоит отметить, что такое неверное толкование магнитных данных нанообъектов может иметь место, если образцы характеризуются только методом XRD. В свою очередь, заметная разница в магнитных характеристиках образца объемного BFO при 6 и 300 К может быть связана с примесью $Bi_2Fe_4O_9$ ($T_N$ от 237 до 250 K [181]), который также может продемонстрировать слабый ферромагнитизм в случае нано-

размеров [182,183]. Но даже без учета этих образцов мы четко наблюдаем резкое увеличение $H_C$ и обменного смещения в образце BFO-550-2 ($d$ ~ 60 нм) по сравнению с образцами с более крупными кристаллитами. Поскольку моменты атомов Fe по-прежнему остаются упорядоченными в магнитной циклоиде, единственное объяснение такого радикального увеличения характеристик может быть связано с неполной компенсацией спинов в кристаллите. На первый взгляд, при $d \approx \lambda$ можно ожидать реализации всех ориентаций спиновых ориентаций от 0 до $2\pi$ и нулевого суммарного магнетизма. Тем не менее, (i) размер кристаллита $d$ рассчитанный по Шерреру, представляет собой только оценку среднего размера кристаллита, поэтому фактическое распределение по размерам может включать как $d - \Delta d$, так и $d + \Delta d$; (ii) Даже кристаллит $d = \lambda$ будет точно компенсирован только в случае сечения строго прямоугольной формы, что маловероятно. Неполная компенсация спинов также может рассматриваться в качестве одной из возможных причин гармонизации ПСМС, наблюдаемой в ЯМР экспериментах. Если период циклоиды обрубается случайным образом границами нанокристалла, распределение спинов и локальных сверхтонких полей не изменится. Однако, если окончание циклоды а нанокристалле попадает в основном на спины, ориентированные вдоль направления легкой оси, то наблюдаемый ангармонизм будет уменьшаться с уменьшением размеров кристаллов.

### 3.5.7. Выводы

В результате исследования серии нанокристаллов, было обнаружено, что пространственная спин-модулированная структура сохраняется при приближении среднего размера нанокристаллов к величине периода ПСМС, а также в случае, когда линейные размеры нанокристаллов меньше периода ПСМС.

В то же время при уменьшении размера нанокристалла параметр ангармонизма ПСМС монотонно снижается, таким образом ПСМС становится все более гармоничной и примерно при размере нанокристалла в 50 нм $m = 0$, а при дальнейшем уменьшении нанокристаллов тип анизотропии меняется с «легкой

оси» на «легкую плоскость». В трех образцах с наименьшими размерами нанокристалла было обнаружено присутствие оксидов железа, предположительно в аморфном состоянии, не обнаруженных другими методами.

Магнитные измерения, проведенные при 300 и 6 К, выявили значительное увеличение магнитного насыщения и остаточной намагниченности в образцах с размером нанокристаллов менее периода циклоиды. Это может быть связано с потерей компенсации спиновой циклоиды и/или примесями оксида железа, обнаруженными с помощью ЯМР. Коэрцитивная сила и обменное смещение демонстрируют максимум при размере нанокристаллов вблизи периода циклоиды, вероятно связанный с неполной компенсацией циклоиды при сохранении ее основных свойств.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование различных способов модификации пространственной спин-модулированной структуры в соединениях на базе феррита висмута. Исследования были проведены с применением ЯМР-спектроскопии на ядрах $^{57}$Fe в нулевом поле, рентгенофазового анализа, магнитометрии, мессбауэровской спектроскопии. По итогам проведенной работы можно сформулировать следующие основные результаты и выводы диссертационной работы:

1. В связи с обнаружением значительных расхождений в значениях параметра ангармонизма ПСМС соединений на основе BFO в литературе, был проведен тщательный анализ условий эксперимента $^{57}$Fe ЯМР в нулевом поле. Был разработан и протестирован протокол исследований, целью которого является исключение появления этих расхождений в будущем. Использование протокола помимо унификации измерений позволяет существенно улучшить качество спектра и, соответственно, точность получаемых на его основе результатов.
2. ЯМР-спектроскопия в нулевом поле на ядрах $^{57}$Fe во всех системах на базе феррита висмута с замещением А-позиции обнаруживает присутствие дополнительной линии на более высокой частоте, зависящей от типа замещающего атома. Близкий к линейному рост интегральной интенсивности этой линии по мере увеличения степени легирования косвенно подтверждает, что она соответствует атомам железа, в ближайшем окружении которых расположился замещающий атом, что повышает локальное поле на этих атомах. Также было обнаружено, что при эволюции ПСМС за счет легирования частоты пиков, а, соответственно, локальные поля на ядрах железа с АФМ векторами, направленными вдоль оси распространения ПСМС и вдоль оси поляризации, сохраняются.
3. ЯМР-спектроскопия системы $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ показала монотонное снижение параметра ангармонизма *m* при температуре 4.2 К, а при содержании лантана 25% – отсутствие ПСМС. В диапазоне 0 – 10% легирования наблюдается тип

анизотропии ПСМС «легкая ось». Причиной такой эволюции ПСМС является меньший ионный радиус $La^{3+}$ по сравнению с $Bi^{3+}$.

4. Исследование $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$ обнаружило, что параметр ангармонизма *m* при гетеровалентном легировании $Sr^{2+}$ не претерпевает изменений, но уменьшается объем фазы, в которой присутствует ПСМС. Магнитные свойства по мере исчезновения антиферромагнитной ПСМС фазы также изменяются: растут коэрцитивная сила и остаточная намагниченность, в то же время наблюдается рост обменного смещения, свидетельствующий о существовании взаимодействия антиферромагнитных и ферримагнитных фаз. Фрагменты ПСМС продолжают присутствовать в образцах до 14% замещения стронцием включительно.

5. Исследование $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ показало, что уже при 1.5% замещении висмута тербием тип анизотропии «легкая ось» меняется на «легкую плоскость», а при 8.5% магнитная структура становится коллинеарной с параметром ангармонизма $m = 1$. Учитывая, что кристаллическая структура сохраняется ромбоэдрической и система однофазна вплоть до 12% замещения, можно предсказать, что в диапазоне 8.5 – 12% замещения, ПСМС отсутствует при сохранении спонтанной электрической поляризации, и соединения из этого диапазона будут иметь прикладное значение.

# БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. профессору А. А. Гиппиусу за научное руководство, невероятное терпение, возможность проведения исследований и написания работы, к.ф.-м.н. А. В. Ткачеву за неиссякаемый оптимизм, помощь в проведении работы и ценные замечания, С. В. Журенко и А. В. Гунбину за поддержку на различных этапах работы и создание творческой атмосферы.

# СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ


1. Maxwell J. C. A Dynamical Theory of Electromagnetic Field / J.C. Maxwell // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. – 1865. – № 155. – С. 459-512.
2. Ландау Л. Д. Теоретическая физика. Электродинамика сплошных сред. В 10 т. Т. 8 / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – Москва: Наука, 1982. – 624 с.
3. Dzyaloshinskiĭ I. On the magneto-electrical effects in antiferromagnets / I. Dzyaloshinskiĭ // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1960. – Т. 10, № 3. – С. 628-629.
4. Astrov D. N. The magnetoelectric effect in antiferromagnets / D. N. Astrov // Soviet Phys. Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1960. – Т. 11, № 3. – С. 708-709.
5. Venevtsev Yu. N. Search, design and investigation of seignettomagnetic oxides / Yu. N. Venevtsev, V. V. Gagulin // Ferroelectrics. – 1994. – Т. 162, № 1. – С. 23-31.
6. Smolenskii G. A. Ferroelectromagnets / G. A. Smolenskii, I. E. Chupis // Soviet Physics - Uspekhi. – 1982. – Т. 25, № 7. – С. 475.
7. Rivera J.-P. On definitions, units, measurements, tensor forms of the linear magnetoelectric effect and on a new dynamic method applied to Cr-Cl boracite / J.-P. Rivera // Ferroelectrics. – 1994. – Т. 161, № 1. – С. 165-180.
8. Al'shin B. I. Magnetoelectric effect in titanium oxide $Ti_2O_3$ / B. I. Al'shin, D. N. Astrov // Journal of Experimental and theoretical Physics. – 1963. – Т. 17. – С. 809–811.
9. Rado G. T. Observation and Possible Mechanisms of Magnetoelectric Effects in a Ferromagnet / G. T. Rado // Phys. Rev. Lett. – 1964. – Т. 13, № 10. – С. 335.
10. Watanabe T. Magnetoelectric effect and low temperature transition of $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ single crystal / T. Watanabe, K. Kohn // Phase Transitions. – 1989. – Т. 15, № 1. – С. 57-68.

11. Spaldin N. A. Multiferroics beyond electric-field control of magnetism / N. A. Spaldin // Proc. R. Soc. A. – 2020. – Т. 476, № 2233. – С. 20190542.
12. Skorikov V. M. Magnetic and electrical properties of multiferroic $BiFeO_3$, its synthesis and applications / V. M. Skorikov, A. N. Kalinkin, A. E. Polyakov // Inorganic Materials. – 2012. – Т. 48. – С. 1210–1225.
13. Liang W. Recent progress in multiferroic materials / Wu Liang, Gao Ya, Ma Jing // Science China Technological Sciences. – 2015. – Т. 58. – С. 2207–2209.
14. Martin L. W. Emerging Multiferroic Memories / L. W. Martin, Y. H. Chu, R. Ramesh // Emerging Multiferroic Memories / S. Hong, O. Auciello, R. Wouters. – Boston, MA : Springer, 2014. – 3. – С. 103-166. – ISBN 978-1-4899-7536-2
15. Bichurin M. I. Magnetoelectric interactions in ferromagnetic-piezoelectric layered structures: Phenomena and devices / M. I. Bichurin, D. Viehland, G. Srinivasan // Journal of Electroceramics. – 2007. – Т. 19, № 4. – С. 243-250.
16. Lebeugle D. Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in $BiFeO_3$ single crystals / D. Lebeugle // Physical Review B. – 2007. – Т. 76, № 2. – С. 024116.
17. Multiferroics march on // Nature Materials. – 2019. – Т. 18, № 3. – С. 187.
18. Coexistence of Three Ferroic Orders in the Multiferroic Compound $[(CH_3)_4N][Mn(N_3)_3]$ with Perovskite-Like Structure / L. C. Gómez-Aguirre, B. Pato-Doldán, A. Stroppa [и др.] // Chemistry. – 2016. – Т. 22, № 23. – С. 7863-70.
19. Spaldin N. A. Multiferroics: Past, Present, and Future / N. A. Spaldin, S.- W. Cheong, R. Ramesh // Physics Today. – 2010. – Т. 63, № 10. – С. 38-43.
20. Гриднев С. А. Сегнетоэластические кристаллы: основные свойства, влияние дефектов / С. А. Гриднев // Природа. – 2002. – № 6. – С. 22-29.
21. Exchange Bias Effects in Iron Oxide-Based Nanoparticle Systems / M.-H. Phan, J. Alonso, H. Khurshid [и др.] // Nanomaterials. – 2016. – Т. 6, № 11. – С. 221.

22. Zhang H. The law of approach to saturation in ferromagnets originating from the magnetocrystalline anisotropy / H. Zhang, D. Zeng, Zh. Liu // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2010. – Т. 322, № 16. – С. 2375-2380.
23. Aizu K. Possible Species of “Ferroelastic” Crystals and of Simultaneously Ferroelectric and Ferroelastic Crystals / K. Aizu // Journal of the Physical Society of Japan. – 1969. – Т. 27, № 2. – С. 387-396.
24. Indenbom V. L. Dislocations and Internal Stresses / V. L. Indenbom // Elastic Strain Fields and Dislocation Mobility (Modern Problems in Condensed Matter Sciences) / V. L. Indenbom, J. Lothe. – Netherlands : North-Holland, 1992. – 1. – С. 1-174.
25. Damjanovic D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics / D. Damjanovic // Reports on Progress in Physics. – 1998. – Т. 61, № 9. – С. 1267.
26. Tagantsev A. K. Mechanisms of polarization switching in ferroelectric thin films / A. K. Tagantsev // Ferroelectrics. – 1996. – Т. 184, № 1. – С. 79-88.
27. Merz W. J. The Effect of Hydrostatic Pressure on the Curie Point of Barium Titanate Single Crystals / W. J. Merz // Physical Review Journals archive. – 1950. – Т. 78, № 1. – С. 52.
28. Pressure dependence of Curie point and tetragonal-orthorhombic transitions point of BaTiO3 / S. Minomura, T. Kawakubo, T. Nakagawa, S. Sawada // Japanese Journal of Applied Physics. – 1964. – Т. 3, № 9. – С. 562.
29. Khomskii D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects / D. Khomskii // Physics. – 2009. – Т. 2. – С. 20.
30. The evolution of multiferroics / M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, M. Trassin // Nature Reviews Materials. – 2016. – Т. 1, № 16. – С. 16046.
31. Ferroelectricity in the multiferroic hexagonal manganites / M. Lilienblum, T. Lottermoser, S. Manz [и др.] // Nature Physics. – 2015. – Т. 11, № 12. – С. 1070–1073.

32. Fennie C. J. Ferroelectric transition in $YMnO_3$ from first principles / C. J. Fennie, K. M. Rabe // Physical Review B. – 2005. – Т. 72, № 10. – С. 100103(R).

33. van den Brink J. Multiferroicity due to charge ordering / J. van den Brink, D. Khomskii // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2008. – Т. 20, № 43. – С. 434217.

34. Magnetic control of ferroelectric polarization / T. Kimura, T. Goto, H. Shintani [и др.] // Nature. – 2003. – Т. 426, № 6962. – С. 55-58.

35. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields / N. Hur, S. Park, P. A. Sharma [и др.] // Nature. – 2009. – Т. 429, № 6990. – С. 392–395.

36. Dzyaloshinsky I. A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics / I. Dzyaloshinsky // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1958. – Т. 4, № 4. – С. 241-255.

37. Giant Improper Ferroelectricity in the Ferroaxial Magnet $CaMn_7O_{12}$ / R. D. Johnson, L. C. Chapon, D. D. Khalyavin [и др.] // Physical Review Letters. – 2012. – Т. 108, № 6. – С. 067201.

38. Coexistence of weak ferromagnetism and ferroelectricity in the high pressure $LiNbO_3$-type phase of $FeTiO_3$ / T. Varga, A. Kumar, E. Vlahos [и др.] // Phys Rev Lett. – 2009. – Т. 103, № 4. – С. 047601.

39. Fennie C.J. Ferroelectrically Induced Weak Ferromagnetism by Design / C.J. Fennie // Phys. Rev. Lett.. – 2008. – Т. 100, № 16. – С. 167203.

40. Electric-field-induced spin disorder-to-order transition near a multiferroic triple phase point / B.-K. Jang, Lee J. H., Chu K. [и др.] // Nature Physics. – 2017. – Т. 13, № 2. – С. 189–196.

41. Magnetoelectric domain control in multiferroic $TbMnO_3$ / M. Matsubara, S. Manz, M. Mochizuku [и др.] // Science. – 2015. – Т. 348, № 6239. – С. 1112-1115.

42. Ferroelastic switching for nanoscale non-volatile magnetoelectric devices / S. H. Baek, H. W. Jang, C. M. Folkman [и др.] // Nature Materials. – 2010. – Т. 9, № 4. – С. 309-14.

43. Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic $BiFeO_3$ films at room temperature / T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche [и др.] // Nature Materials. – 2006. – Т. 5, № 10. – С. 823–829.

44. Very large spontaneous electric polarization in $BiFeO_3$ single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields / D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret // Applied Physics Letters. – 2007. – Т. 91, № 2. – С. 022907.

45. Strong smearing and disappearance of phase transitions into polar phases due to inhomogeneous lattice strains induced by A-site doping in $Bi_{1-x}A_xFeO_3$ (A: La, Sm, Gd) / M. Khodabakhsh, C. Sen, H. Khassaf [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Т. 604. – С. 117-129.

46. Structural and Multiferroic Properties of La-Modified $BiFeO_3$ Ceramics / S. R. Das, R. N. P. Choudhary, P. Bhattacharya [и др.] // Journal of Applied Physics. – 2007. – Т. 101, № 3. – С. 034104 - 034104-7.

47. Effect of Mn Substitution for Multiferroic $BiFeO_3$ Probed by High-Resolution Soft-X-ray Spectroscopy / T. Higuchi, T. Hattori, W. Sakamoto [и др.] // Japanese Journal of Applied Physics. – 2008. – Т. 47, № 9S. – С. 7570.

48. Catalan G. Physics and Applications of Bismuth Ferrite / G. Catalan, J. F. Scott // Advanced Materials. – 2009. – Т. 21, № 24. – С. 2463-2485.

49. Arnold D. C. Composition-driven structural phase transitions in rare-earth-doped $BiFeO_3$ ceramics: a review / D. C. Arnold // IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control. – 2015. – Т. 62, № 1. – С. 62-82.

50. Substitution-Induced Phase Transition and Enhanced Multiferroic Properties of $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ Ceramics / S.-T. Zhang, Y. Zhang, M.-H. Lu [и др.] // Applied Physics Letters. – 2006. – Т. 88, № 16. – С. 1290.

51. Jiang Q. Synthesis and properties of multiferroic La-modified $BiFeO_3$ ceramics / Q. Jiang, C. Nan, Z. J. Shen // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – Т. 89. – С. 2123–2127.

52. Enhancement of Ferromagnetic Properties in $BiFeO_3$ Polycrystalline Ceramic by La Doping / Y.-H. Lin, Q. Jiang, Y. Wang [и др.] // Applied Physics Letters. – 2007. – Т. 90, № 17. – С. 172507-172507-3.

53. Hill N. A. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? / N. A. Hill // Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – Т. 104, № 29. – С. 6694–6709.

54. Glazer M. A. Perovskites modern and ancient / M. A. Glazer // Journal of Applied Crystallography. – 2002. – Т. 58, № 6. – С. 1075.

55. Jaffe B. Piezoelectric ceramics (Non-metallic solids) / B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe. – London: Academic Press Inc, 1971. – 317 с. – ISBN 978-0123795502

56. Lufaso M. W. Jahn-Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites / M. W. Lufaso, P. M. Woodward // Acta Crystallographica B. – 2004. – Т. 60, № 1. – С. 10-20.

57. Beskow G. V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente / G. Beskow // Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar. – 1924. – Т. 46, № 6-7. – С. 738-743.

58. Colla E. L. Effect of structural changes in complex perovskites on the temperature coefficient of the relative permittivity / E. L. Colla, I. M. Reaney, N. Setter // Journal of Applied Physics. – 1993. – Т. 74, № 5. – С. 3414-3425.

59. Glazer A.M. The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites / A.M. Glazer // Acta Crystallographica Section B. – 1972. – Т. 28, № 11. – С. 3384-3392.

60. Sebastian M. Dielectric Materials for Wireless Communication / M. Sebastian. – Netherlands : Elsevier Science, 2008. – 688 с. – ISBN 9780080453309

61. Moreira R. L. Comment on “Prediction of lattice constant in cubic perovskites” / R. L. Moreira, A. Dias // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2007. – Т. 68, № 8. – С. 1617-1622.

62. Ubic C. Revised Method for the Prediction of Lattice Constants in Cubic and Pseudocubic Perovskites / C. Ubic // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – Т. 90, № 10. – С. 3326-3330.

63. Reaney I. M. Dielectric and Structural Characteristics of Ba- and Sr-based Complex Perovskites as a Function of Tolerance Factor / I. M. Reaney, E. L. Colla, N. Setter // The Japan Society of Applied Physics. – 1994. – Т. 33, № 7R. – С. 3984.

64. Зиненко В. И. Динамика решетки $BiFeO_3$: нетипичное поведение сегнетоэлектрической неустойчивости под гидростатическим давлением / В. И. Зиненко, М. С. Павловский // Письма в ЖЭТФ. – 2008. – Т. 87, № 6. – С. 338–342.

65. Blundell S. Magnetism in Condensed Matter (Oxford Master Series in Condensed Matter Physics) / S. Blundell. – Oxford: Oxford University Press, 2001. – 256 с. – ISBN 978-0198505914

66. Teague J.R. Dielectric hysteresis in single crystal $BiFeO_3$ / J.R. Teague, R. Gerson, W.J. James // Solid State Communications. – 1970. – Т. 8, № 13. – С. 1073-1074.

67. Sosnowska I. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite / I. Sosnowska, T. P. Neumaier, E. Steichele // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1982. – Т. 15, № 23. – С. 4835.

68. $^{57}$Fe NMR study of spin-modulated magnetic structure in $BiFeO^3$ / A. V. Zalessky, A. A. Frolov, T. A. Khimich [и др.] // Europhysics Letters. – 2000. – Т. 50, № 4. – С. 547–551.

69. Eerenstein W. Multiferroic and magnetoelectric materials / W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott // Nature. – 2006. – Т. 442, № 7104. – С. 759–765.

70. Linear magnetoelectric effect and phase transitions in bismuth ferrite $BiFeO_3$ / Yu. F. Popov, A. K. Zvezdin, G. P. Vorob'ev [и др.] // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 1993. – Т. 57, № 1. – С. 65-68.

71. Magnetic-field-induced phase transition in $BiFeO_3$ observed by high-field electron spin resonance: Cycloidal to homogeneous spin order / B. Ruette, S. Zvyagin, A. P. Pyatakov [и др.] // Physical Review B. – 2004. – Т. 69, №6. – С. 064114.

72. Crystal structure and spiral magnetic ordering of $BiFeO_3$ doped with manganese / I. Sosnowska, W. Schäfer, W. Kockelmann [и др.] // Applied Physics A. – 2002. – Т. 74. – С. s1040–s1042.

73. A way to enhance the magnetic moment of multiferroic bismuth ferrite / Z. X. Cheng, X. L. Wang, Y. Du, S. X. Dou // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2010. – Т. 43, № 24. – С. 242001.

74. Multiferroic $BiFeO_3$ films: domain structure and polarization dynamics / F. Zavaliche, S. Y. Yang, T. Zhao [и др.] // Phase Transitions. – 2006. – Т. 79, № 12. – С. 991-1017.

75. Single-domain multiferroic BiFeO3 films / C. Kuo, Zh. Hu, Yang J.-C. [и др.] // Nature Communications. – 2016. – Т. 7, № 1. – С. 12712.

76. Single-crystalline $BiFeO_3$ nanowires and their ferroelectric behavior / S. Li, R. Nechache, C. Harnagea [и др.] // Applied Physics Letters. – 2012. – Т. 101, № 19. – С. 192903.

77. Lotey G. S. Synthesis and characterization of $BiFeO_3$ nanowires and their applications in dye-sensitized solar cells / G. S. Lotey, N. K. Verma // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2014. – Т. 21, № 1. – С. 206-211.

78. Synthesis and characterization of Bismuth ferrite ($BiFeO_3$) nanoparticles by solution evaporation method / A. Manzoor, A. M. Afzal, M. Umair [и др.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – Т. 393, № 1. – С. 269-272.

79. Peculiar magnetism of $BiFeO_3$ nanoparticles with size approaching the period of the spiral spin structure / F. Huang, Zh. Wang, X. Lu [и др.] // Scientific Reports. – 2013. – Т. 3, № 1. – С. 2907.

80. Measurement of the Quadratic Magnetoelectric Effect on Single Crystalline $BiFeO_3$ / C. Tabares-Munoz, J.-P. Rivera, A. Bezinges [и др.] // Japanese Journal of Applied Physics. – 1985. – Т. 24, № S2. – С. 1051.

81. Epitaxial $BiFeO_3$ Multiferroic Thin Film Heterostructures / J. Wang, J. B. Neaton, H. M. Zheng [и др.] // Science. – 2003. – Т. 299, № 5613. – С. 1719-1722.

82. Sosnowska I. Origin of the long period magnetic ordering in $BiFeO_3$ / I. Sosnowska, A. K. Zvezdin // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1995. – Т. 140-144, № 1. – С. 167-168.

83. Izyumov Yu. A. Modulated magnetic structures-statics / Yu. A. Izyumov // Physica B: Physics of Condensed Matter. – 1991. – Т. 174, № 1-4. – С. 9-17.

84. Structure and spin dynamics of multiferroic $BiFeO_3$ / J.-G. Park, M. D. Le, J. Jeong, S. Lee // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2014. – Т. 26, № 43. – С. 433202.

85. Tehranchi M. M. Spin-flop and incommensurate structures in magnetic ferroelectrics / M. M. Tehranchi, N. F. Kubrakov, A. K. Zvezdin // Ferroelectrics. – 1997. – Т. 204, № 1. – С. 181-188.

86. Skomski R. Simple Models of Magnetism / R. Skomski. – Oxford : Oxford University Press, 2008. – 336 с. – ISBN 978-0198570752

87. Magnetoelectric coupling and spin reorientation in $BiFeO_3$ / A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, S. Trimper, J. M. Wesselinowa // Physica Status Solidi B. – 2017. – Т. 254, № 4. – С. 1600433.

88. One-magnon light scattering and spin-reorientation transition in epitaxial $BiFeO_3$ thin films / M. K. Singh, S. Dussan, W. Prellier, R. S. Katiyar // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – Т. 321, № 11. – С. 1706-1709.

89. Changes in the Magnetic Structure of Multiferroic $BiFe_{0.80}Cr_{0.20}O_3$ with Temperature / V. S. Rusakov, V. S. Pokatilov, A. S. Sigov [и др.] // Physics of the Solid State. – 2019. – Т. 61, № 6. – С. 1030-1036.

90. Matsnev M. E. Study of spatial spin-modulated structures by Mössbauer spectroscopy using SpectrRelax / M. E. Matsnev, V. S. Rusakov // AIP Conference Proceedings. – 2014. – Т. 1622, № 1. – С. 40.

91. The magnetic properties of La doped and codoped $BiFeO_3$ / X. Zheng, Q. Xu, Zh. fu Wen [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Т. 499, № 1. – С. 108-112.

92. Effect of La doping in the multiferroic compound $BiFeO_3$ / G. Le Bras, P. Bonville, D. Colson [и др.] // Physica B: Condensed Matter. – 2011. – Т. 406, № 8. – С. 1492-1495.

93. Phase transitions in multiferroic $BiFeO_3$ crystals, thin-layers, and ceramics: enduring potential for a single phase, room-temperature magnetoelectric 'holy grail' / A. M. Kadomtseva, Yu. F. Popov, A. P. Pyatakov [и др.] // Phase Transitions. – 2007. – Т. 79, № 12. – С. 1019-1042.

94. Spin density wave and field induced phase transitions in magnetoelectric antiferromagnets / A. M. Kadomtseva, Yu. F. Popov, G. P. Vorob'ev a, A. K. Zvezdin // Physica B: Condensed Matter. – 1995. – Т. 211, № 1-4. – С. 327-330.

95. Structure, Ferroelectric Properties, and Magnetic Properties of the La-Doped Bismuth Ferrite / Z. X. Cheng, A. H. Li, X.-L. Wang [и др.] // Journal of Applied Physics. – 2008. – Т. 103, № 7. – С. 07E507.

96. Composition-induced transition of spin-modulated structure into a uniform antiferromagnetic state in a $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ system studied using $^{57}Fe$ NMR / A. V. Zalesskii, A. A. Frolov, T. A. Khimich, A. A. Bush // Physics of the Solid State. – 2003. – Т. 45, № 1. – С. 141–145.

97. Apostolov A. T. Magnetic field effect on the dielectric properties of rare earth doped multiferroic $BiFeO_3$ / A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, J. M. Wesselinowa // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – № 513. – С. 167101.

98. Yuan G. L. Structural transformation and ferroelectric–paraelectric phase transition in $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ (x = 0–0.25) multiferroic ceramics / G. L. Yuan, S. W.

Or, H. L, Wa Chan // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – Т. 40, № 4. – С. 1196-1200.

99. Chauhan S. Substitution driven structural and magnetic properties and evidence of spin phonon coupling in Sr-doped $BiFeO_3$ nanoparticles / S. Chauhan, M. Kumar, P. Pal // RSC Advances. – 2016. – Т. 6, № 72. – С. 68028-68040.

100. Hussain S. Correlation between structure, oxygen content and the multiferroic properties of Sr doped $BiFeO_3$ / S. Hussain, K. Hasanain, G. H. Jaffari // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – № 622. – С. 8-16.

101. Sr induced modification of structural, optical and magnetic properties in $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 0, 0.01, 0.03, 0.05 and 0.07) multiferroic nanoparticles / B. Bhushan, A. Basumallick, N. Y. Vasanthacharya, S. Kumar // Solid State Sciences. – 2010. – Т. 12, № 7. – С. 1063-1069.

102. Stabilization of α-$BiFeO_3$ structure by $Sr^{2+}$ and its effect on multiferroic properties / F. Pedro-García, A. M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús [и др.] // Ceramics International. – 2018. – Т. 44, № 7. – С. 8087-8093.

103. Structural Evolution-Enabled BiFeO3 modulated by strontium doping with enhanced magnetic and photoelectric performance / W. Ma, Q. Sun, M. Sun // Applied Surface Science. – 2022. – № 571. – С. 151130.

104. Li J. et al. Crystal structure, electronic structure, and magnetic properties of bismuth-strontium ferrites / J. Li, Y. Duan, H. He, D. Song // Journal of Alloys and Compounds. – 2001. – Т. 315, № 1-2. – С. 259-264.

105. $Bi_{0.75}Sr_{0.25}FeO_{3-\delta}$: Revealing order/disorder phenomena by combining diffraction techniques / E. Pachoud, Y. Bréard, C. Martin [и др.] // Solid State Communications. – 2012. – Т. 152, № 5. – С. 331-336.

106. Ederer C. Influence of strain and oxygen vacancies on the magnetoelectric properties of multiferroic bismuth ferrite / C. Ederer, N. A. Spaldin // Physical Review B. – 2005. – Т. 71, № 22. – С. 224103.

107. Intrinsic nature of the magnetization enhancement in heterovalently doped $Bi_{1-x}A_xFeO_3$ (A = Ca, Sr, Pb, Ba) multiferroics / V. A. Khomchenko, M.

Kopcewicz, A. M. L. Lopes [и др.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2008. – Т. 41, № 10. – С. 102003.

108. Magnetic and valence states of iron ions in the Perovskite $Bi_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$ / V. S. Pokatilov, A. S. Sigov, V. V. Pokatilov, A. O. Konovalova // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2010. – Т. 74, № 8. – С. 1115–1117.

109. Magnetic properties and valence states of the Fe ions in $Bi_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-y}$ / V. V. Pokatilov, V. S. Pokatilov, A. S. Sigov, V. M. Cherepanov // Inorganic Materials. – 2009. – Т. 45, № 6. – С. 683–688.

110. Wang Y. Effect of Tb Doping on Electric and Magnetic Behavior of $BiFeO_3$ Thin Films / Y. Wang, C. W. Nan // Journal of Applied Physics. – 2008. – Т. 103, № 2. – С. 024103-024103-5.

111. Magnetoelectricity at room temperature in the $Bi_{0.9-x}Tb_xLa_{0.1}FeO_3$ system / V. R. Palkar, D. C. Kundaliya, S. K. Malik, S. Bhattacharya // Physical review. B, Condensed matter. – 2004. – Т. 69, № 21. – С. 2102.

112. Saxin S. Crystal structure of $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ from high-resolution neutron diffraction / S. Saxin, C. S. Knee // Journal of Solid State Chemistry. – 2011. – Т. 184, № 6. – С. 1576-1579.

113. Structural evolution and magnetization enhancement of $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ / J. Zhang, Y.-J. Wu, X.-K. Chen, X.-J. Chen // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2013. – Т. 74, № 6. – С. 849-853.

114. Structural and magnetic properties of isovalently substituted multiferroic $BiFeO_3$: Insights from Raman spectroscopy / J. Bielecki, P. Svedlindh, D. T. Tibebu [и др.] // Physical Review B. – 2012. – Т. 86, № 18. – С. 184422.

115. Muneeswaran M. Effect of Tb substitution on structural, optical, electrical and magnetic properties of $BiFeO_3$ / M. Muneeswaran, R. Dhanalakshmi, N. V. Giridharan // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2015. – Т. 26, № 6. – С. 3827–3839.

116. Lotey G. S. Magnetodielectric properties of rare earth metal-doped $BiFeO_3$ nanoparticles / G. S. Lotey, N. K. Verma // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2013. – Т. 24, № 10. – С. 3723–3729.

117. Terbium-induced phase transitions and weak ferromagnetism in multiferroic bismuth ferrite ceramics / V. Koval, I. Skorvanek, J. Durisin [и др.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2017. – Т. 5, № 10. – С. 2669-2685.

118. Influence of Tb substitution on the structural and magnetic properties of $BiFeO_3$ multiferroic / J. Singh, A. Agarwal, S. Sanghi [и др.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2022. – Т. 563, № 1. – С. 169947.

119. Magnetic characterization of nano-sized terbium doped bismuth ferrite synthesized by sol-gel method / S. Satyanarayana, S. Ch. Sarma, S. C. Peter, S. Bhattacharya // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Т. 491, № 6. – С. 165571.

120. Finite size versus surface effects on magnetic properties of antiferromagnetic particles / S. Mandal, K. S. R. Menona, S. K. Mahatha, S. Banerjee // Applied Physics Letters. – 2011. – Т. 99, № 23. – С. 232507.

121. Preparation and Photoabsorption Characterization of $BiFeO_3$ Nanowires / F. Gao, Y. Yuan, K. Wang [и др.] // Applied Physics Letters. – 2006. – Т. 89, № 10. – С. 02506 - 102506-3.

122. Particle Size Dependence of Magnetization and Phase Transition Near $T_N$ in Multiferroic $BiFeO_3$ / R. Mazumder, S. Ghosh, P. Mondal [и др.] // Journal of Applied Physics. – 2006. – Т. 100, № 3. – С. 033908.

123. Local Weak Ferromagnetism in Single-Crystalline Ferroelectric $BiFeO_3$ / M. Ramazanoglu, M. Laver, W. Ratcliff [и др.] // Physical Review Letters. – 2011. – Т. 107, № 20. – С. 207206.

124. Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic $BiFeO_3$ nanoparticles / T.-J. Park, G. C. Papaefthymiou, A. J. Viescas [и др.] // Nano Letters. – 2007. – Т. 7, № 3. – С. 766–772.

125. Chakraborty R. Effect of zinc doping on phase evolution and characterization of nanocrystalline bismuth ferrite synthesized by chemical solution route / R. Chakraborty, S. Mukherjee, S. Mukherjee // Journal of the Australian Ceramic Society. – 2017. – Т. 53, № 1. – С. 57–65.

126. Structural, electrical and magnetic behaviour of undoped and nickel doped nanocrystalline bismuth ferrite by solution combustion route / K. Sarkar, S. Mukherjee, S. Mukherjee [и др.] // Processing and Application of Ceramics. – 2015. – Т. 9, № 1. – С. 53-60.

127. Maleki H. Influence of Thickness on the Structural, Optical and Magnetic Properties of Bismuth Ferrite Thin Films / H. Maleki, S. Falahatnezhad, M. Taraz // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2018. – Т. 31, № 10. – С. 3217–3222.

128. Lotey G. S. Magnetoelectric coupling in multiferroic Tb-doped $BiFeO_3$ nanoparticles / G. S. Lotey, N. K. Verma // Materials Letters. – 2013. – Т. 111. – С. 55-58.

129. Effects of Size and Oxygen Annealing on the Multiferroic Behavior of Bismuth Ferrite Nanoparticles / A. Manzoor, S. K. Hasanain, A. Mumtaz [и др.] // Journal of Nanoparticle Research. – 2012. – Т. 14, № 12. – С. 1310.

130. Impact of the surface phase transition on magnon and phonon excitations in $BiFeO_3$ nanoparticles / I. Aupiais, P. Hemme, M. Allen [и др.] // Applied Physics Letters. – 2020. – Т. 116, № 17. – С. 172903.

131. Effect of particle size on ferroelectric and magnetic properties of $BiFeO_3$ nanopowders / Castillo M. E., V. V. Shvartsman, D. Gobeljic [и др.] // Nanotechnology. – 2013. – Т. 24, № 35. – С. 355701.

132. Mossbauer Study of Temperature-Dependent Cycloidal Ordering in $BiFeO_3$ Nanoparticles / J. Landers, S. Salamon, M. E. Castillo [и др.] // Nano Letters. – 2014. – Т. 14, № 11. – С. 6061–6065.

133. Slichter C. P. Principles of Magnetic Resonance / C. P. Slichter. – Heidelberg : Springer Berlin, 1990. – 658 с. – ISBN 978-3-662-09441-9

134. Mehring M. Principles of High Resolution NMR in Solids / M. Mehring. – Heidelberg : Springer Berlin, 2012. – 344 c. – ISBN 978-3-642-68758-GSoC

135. 2021 with ML4SCI | The NMR Project // Towards Data Science : сайт. – URL: https://towardsdatascience.com/gsoc-2021-with-ml4sci-the-nmr-project-1a5e8995af9 (дата обращения: 13.03.2023)

136. Miller J. S. Magnetism: Molecules to Materials. В 5 т. Т. Magnetism: Molecules to Materials / J. S. Miller, M. Drillon. – Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 2006. – 395 c. – ISBN 3527604502

137. Куркин, М. И. ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применение / М. И. Куркин, Е. А. Туров. – Москва : "Издательство "Наука", 1990. – 248 с. – ISBN 5-02-014159-3.

138. Ткачев, А.В. Магнитная структура основного состояния низкоразмерных систем на основе меди и ванадия по данным ядерно-резонансной спектроскопии : специальность 01.04.09 «Физика низких температур» : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / А. В. Ткачев. – Москва, 2017. – 183 с.

139. Upgrade of a Bruker NMR Spectrometers Using a Modern Digital Base / S. V. Zhurenko, A. V. Tkachev, A. V. Gunbin, A. A. Gippius // Instruments and Experimental Techniques. – 2021. – Т. 64, № 3. – С. 427-433.

140. 57Fe NMR study of a spatially modulated magnetic structure in BiFeO3 / A. V. Zalesskii, T. A. Khimich, A. A. Frolov, A. A. Bush // Europhysics Letters. – 2000. – Т. 50, № 4. – С. 547.

141. Does the modulated magnetic structure of $BiFeO_3$ change at low temperatures? / R. Przeniosło, A. Palewicz, M. Regulski [и др.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – Т. 18, № 6. – С. 2069.

142. Temperature-dependent properties of the magnetic order in single-crystal $BiFeO_3$ / M. Ramazanoglu, W. Ratcliff, Y. J. Choi [и др.] // Physical review. B, Condensed matter. – 2011. – Т. 83, № 17. – С. 174434.

143. On the magnetic properties of the basic compounds in the $Fe_2O_3$-$Bi_2O_3$ system / J. De Sitter, C. Dauwe, E. De Grave [и др.] // Physica B+C. – 1977. – Т. 86-88, № 2. – С. 919-920.

144. Diagnostics of a spatial spin-modulated structure using nuclear magnetic resonance and Mössbauer spectroscopy / V. S. Rusakov, V. S. Pokatilov, A. S. Sigov [и др.] // JETP Letters. – 2014. – Т. 100, № 7. – С. 463-469.

145. Search for new modulations in the $BiFeO_3$ structure: SR diffraction and Mössbauer studies / A. Palewicz, T. Szumiata, R. Przeniosło [и др.] // Solid State Communications. – 2006. – Т. 140, № 7-8. – С. 359-363.

146. Han S. Weak ferromagnetic behavior of $BiFeO_3$ at low temperature / S. Han, C. S. Kim // Journal of Applied Physics. – 2013. – Т. 113, № 17. – С. 921.

147. Pokatilov V. S. $^{57}Fe$ NMR study of multiferroic $BiFeO_3$ / V. S. Pokatilov, A. S. Sigov // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2010. – Т. 110, № 3. – С. 440–445.

148. Observation of spin modulated magnetic structure at Bi- and Fe-sites in $BiFeO_3$ by nuclear magnetic resonance / A. A. Gippius, D. F. Khozeev, E. N. Morozova, A. V. Zalessky // Physica Status Solidi (a). – 2003. – Т. 196, № 1. – С. 221-224.

149. Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic $BiFeO_3$ / M.S. Bernardo, T. Jardiel, M. Peiteado [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – Т. 31, № 16. – С. 3047-3053.

150. Han H. Low-Temperature Solid-State Synthesis of High-Purity $BiFeO_3$ Ceramic for Ferroic Thin-Film Deposition / H. Han, J. H. Lee, H. M. Jang // Inorganic chemistry. – 2017. – Т. 56, № 19. – С. 11911-11916.

151. Synthesis, structure, and magnetic properties of the layered bismuth transition metal oxide solid solution $Bi_2Fe_{4-x}Ga_xO_9$ / D. M. Giaquinta, G. C. Papaefthymiou, W. M. Davis, H. -C. Zur Loye // Journal of Solid State Chemistry. – 1992. – Т. 99, № 1. – С. 120-133.

152. Magnetization, Magnetic Susceptibility, Effective Magnetic Moment of $Fe^{3+}$ Ions in $Bi_{25}FeO_{39}$ Ferrite / A. A. Zatsiupa, L. A. Bashkirov, I. O. Troyanchuk [и др.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2014. – Т. 212. – С. 147-150.

153. Magnetic properties of biofunctionalized iron oxide nanoparticles as magnetic resonance imaging contrast agents / N. E. Gervits, A. A. Gippius, A. V. Tkachev [и др.] // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2019. – № 10, № 1. – С. 1964–1972.

154. Zero Field NMR of $BiFeO_3$ / S. P. Gabuda, S. G. Kozlova, Yu. M. Yukhin, R. Blinc // Ferroelectrics. – 2008. – Т. 368, № 1. – С. 131-136.

155. Pokatilov V. S. NMR and Mössbauer study of multiferroic $BiFeO_3$ / V. S. Pokatilov, A. S. Sigov, A. O. Konovalova // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2010. – Т. 74, № 3. – С. 347–351.

156. Loesche A. Kerninduction / A. Loesche. – Berlin : VEB Deutscher, 1957. – 506 с.

157. $^{209}Bi$ NMR spectrum of $BiFeO_3$ in the presence of spatial modulation of hyperfine fields / A. A. Bush, A. A. Gippius, A. V. Zalesskii, E. N. Morozova // JETP Letters. – 2003. – Т. 78, № 6. – С. 389-392.

158. Spatial spin-modulated structure and hyperfine interactions of $^{57}Fe$ nuclei in multiferroics $BiFe_{1-x}T_xO_3$ ( T = Sc, Mn; x = 0, 0.05) / V. S. Rusakov, V. S. Pokatilov, A. S. Sigov [и др.] // Physics of the Solid State. – 2016. – Т. 58, № 1. – С. 102-107.

159. Temperature Mössbauer study of the spatial spin-modulated structure in the multiferroic $BiFeO_3$ / V. S. Rusakov, V. S. Pokatilov, A. S. Sigov [и др.] // The European Physical Journal Conferences. – 2018. – Т. 185, № 11. – С. 07010.

160. Mössbauer Studies of the Temperature Dependences of Parameters of Hyperfine Interactions in $Bi_{(1-x)}La_xFeO_3$ (x = 0.1, 0.2) Multiferroics / V. S. Pokatilov, A. S. Sigov, A. S. Bush [и др.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2018. – Т. 82, № 7. – С. 864–866.

161. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallographica Section A. – 1976. – Т. A32, № 5. – С. 751-767.

162. Rahimkhani M. The Influence of La and Ho Substitution on Structural, Micro Structural and Magnetic Properties of $BiFeO_3$ Nanopowders / M. Rahimkhani, D. Sanavi Khoshnood // Procedia Materials Science. – 2015. – Т. 11. – С. 238–241.

163. Dispersion studies of La substitution on dielectric and ferroelectric properties of multiferroic $BiFeO_3$ ceramic / K. Sen, K. Singh, A. Gautam, M. Singh // Ceramics International. – 2012. – Т. 38, № 1. – С. 243-249.

164. Analysis of the Magnetic Structure of the $BiFeO_3$ Multiferroic by Mössbauer Spectroscopy / V. S. Rusakov, V. S. Pokatilov, A. S. Sigov [и др.] // Doklady Physics. – 2018. – Т. 63, № 6. – С. 223-226.

165. $^{57}Fe$ Mössbauer spectroscopy study of cycloidal spin arrangements and magnetic transitions in $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ / A. V. Sobolev, V. S. Rusakov, A. M. Gapochka [и др.] // Physical Review B. – 2020. – № 101, № 22. – С. 224409.

166. Cherepanov V. M. Electronic and Magnetic States of Iron Ions in $(Bi_{1-x}Sr_x)FeO_{3-y}$ Multiferroic Perovskites / V. M. Cherepanov, V. S. Pokatilov // Solid State Phenomena. – 2009. – Т. 152-153. – С. 89-92.

167. Pokatilov, V. S. Features of local crystallographic, magnetic, and valence states of iron ions in $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$ perovskites at x = 0-0.67 / V. S. Pokatilov, A. O. Konovalova, A. S. Sigov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2013. – Т. 77, № 6. – С. 695-699.

168. Magnetostructural coupling in $RFeO_3$ (R = Nd, Tb, Eu and Gd) / R. Vilarinho, M. C. Weber, M. Guennou [и др.] // Scientific Reports. – 2022. – Т. 12, № 1. – С. 9697.

169. Magnetic and Dielectric Properties of Multiferroic $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ / T. Yanoh, A. Kurokawa, T. Miyasaka [и др.] // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 2014. – Т. 61, № S1. – С. 30-33.

170. Phase evolution and magnetic property of BiHoFeO powders / Y.-J. Wu, J. Zhang, X.-K. Chen, X.-J. Chen // Solid State Communications. – 2011. – Т. 151, № 24. – С. 1936-1940.

171. Enhanced Magnetic and Dielectric Properties in Low-Content Tb-Doped $BiFeO_3$ Nanoparticles / M.-C. Guo, W.-F. Liu, P. Wu [и др.] // Chinese Physics Letters. – 2015. – Т. 32, № 6. – С. 066101.

172. Lotey G. S. Multiferroic properties of Tb-doped $BiFeO_3$ nanowires / G. S. Lotey, N. K. Verma // Journal of Nanoparticle Research. – 2013. – Т. 15, № 4. – С. 1553.

173. A Mossbauer study of temperature-driven spin-reorientation transitions in $TbFeO_3$ / O. Nikolov, I. Hall, S. N. Barilo, S. A. Guretskii // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1994. – Т. 6, № 20. – С. 3793.

174. Zvezdin A. K. Inhomogeneous magnetoelectric interaction and associated new effects in multiferroics / A. K. Zvezdin, A. P. Pyatakov // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. – 2009. – Т. 179, № 8. – С. 897–904.

175. Karimi, S. Structure-property relations in rare earth doped $BiFeO_3$ : PhD thesis / S. Karimi. – Sheffield, 2016. – 201 с.

176. Effect of octahedron tilt on the structure and magnetic properties of bismuth ferrite / Y. Hong, J. Li, H. Bai [и др.] // Journal of Advanced Ceramics. – 2020. – № 9, № 5. – С. 641–646.

177. Sosnowska I. Low-temperature evolution of the modulated magnetic structure in the ferroelectric antiferromagnet $BiFeO_3$ / I. Sosnowska, R. Przeniosło // Physical Review B. – 2011. – Т. 84, № 14. – С. 144404.

178. A comparative study on structural, vibrational, dielectric and magnetic properties of microcrystalline $BiFeO_3$, nanocrystalline $BiFeO_3$ and core–shell structured $BiFeO_3@SiO_2$ nanoparticles / S. Chauhan, M. Kumar, S. Chhoker, S. C. Katyal // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Т. 666. – С. 454-467.

179. $BiFeO_3$ Ceramics: Processing, Electrical, and Electromechanical Properties / T. Rojac, A. Bencan, B. Malic [и др.] // Journal of The American Ceramic Society. – 2014. – Т. 97, № 7. – С. 1993-2011.

180. Thermal and magnetic behavior of $BiFeO_3$ nanoparticles prepared by glycine-nitrate combustion / N. A. Lomanova, M. V. Tomkovich, V. V. Sokolov [и др.] // Journal of Nanoparticle Research. – 2018. – Т. 20, № 2. – С. 17.

181. Pooladi M. A review of the structure, magnetic and electrical properties of bismuth ferrite ($Bi_2Fe_4O_9$) / M. Pooladi, I. Sharifi, M. Behzadipour // Ceramics International. – 2020. – Т. 46, № 11B. – С. 18453-18463.

182. Size effect on magnetic and ferroelectric properties in $Bi_2Fe_4O_9$ multiferroic ceramics / Z. Tian, S. Yuan, X. Wang [и др.] // Journal of Applied Physics. – 2009. – Т. 106, № 10. – С. 103912.

183. Magnetic Characteristics of a Nanocomposite Based on Bismuth Ferrites / I. V. Pleshakov, M. P. Volkov, N. A. Lomanova [и др.] // Technical Physics Letters. – 2020. – Т. 46, № 11. – С. 1072-1075.