

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА Общей физики

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА  
«МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЕРРИТА ВИСМУТА,  
ДОПИРОВАННОГО АТОМАМИ МАРГАНЦА»

Выполнил студент  
405 группы  
Шатохин Максим Сергеевич

---

подпись студента

Научный руководитель  
проф. Русаков Вячеслав Серафимович

---

подпись научного руководителя

Допущена к защите «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г.

Зав. кафедрой общей физики  
проф. Салецкий Александр Михайлович

---

подпись зав. кафедрой

Москва  
2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
ГЛАВА 1. Литературный обзор .....	4
1.1. Особенности кристаллической и магнитной структуры $\text{BiFeO}_3$ .....	4
1.2. Пространственная спин-модулированная структура $\text{BiFeO}_3$ .....	6
1.3. Данные мессбауровских исследований .....	7
ГЛАВА 2. Методика эксперимента .....	11
2.1. Синтез образцов соединения $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ .....	11
2.2. Мессбауровский спектрометр .....	13
2.3. Методы обработки мессбауровских спектров .....	14
2.3.1. Восстановление распределений сверхтонких параметров парциальных спектров.....	14
2.3.2. Модель пространственной спин-модулированной структуры циклоидного типа .....	16
ГЛАВА 3. Мессбауровские исследования феррита $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ .....	19
3.1. Результат исследования обогащенного образца феррита $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ .....	19
3.1.1. Результат восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля .....	19
3.1.2. Анализ спектров в рамках модели пространственной спин- модулированной структуры .....	31
3.2. Результат исследования необогащенного образца феррита $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ .....	45
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	51
ЛИТЕРАТУРА .....	53

## ВВЕДЕНИЕ

Соединение  $\text{BiFeO}_3$  принадлежит к классу мультиферроиков, то есть обладает одновременно электрическим и магнитным упорядочением. В последнее время эти соединения вызывают значительный интерес [1], так как имеют большой потенциал практического применения.

Интерес исследователей к изучению  $\text{BiFeO}_3$  связан с тем, что он имеет высокие температуры сегнетоэлектрического и антиферромагнитного переходов (см. например [2]). Однако существование в нем пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС) циклоидного типа [3] приводит к усреднению по объему магнитоэлектрического эффекта и намагниченности, которые становятся практически равными нулю. Для появления линейного магнитоэлектрического эффекта необходимо разрушить циклоидную магнитную структуру. Одним из способов разрушения циклоидной магнитной структуры может быть частичное замещение атомов  $\text{Bi}$  и  $\text{Fe}$  другими атомами. В данной работе атомы  $\text{Fe}$  замещались на атомы  $\text{Mn}$ .

Применение эффекта Мессбауэра позволяет исследовать локальные структурные и магнитные состояния атомов железа при легировании мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  атомами переходных металлов, в частности  $\text{Mn}$ .

В бакалавровской работе методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  исследовано влияние замещения атомов  $\text{Fe}$  атомами  $\text{Mn}$  на пространственную спин-модулированную структуру, а также сверхтонкие электрические и магнитные взаимодействия ядер  $^{57}\text{Fe}$  в мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$ .

## ГЛАВА 1. Литературный обзор

### 1.1. Особенности кристаллической и магнитной структуры $\text{BiFeO}_3$

В работе [4] установлено, что  $\text{BiFeO}_3$  имеет ромбоэдрически искаженную перовскитоподобную структуру (см. рис. 1). В соединении  $\text{BiFeO}_3$ , относящемся к пространственной группе  $R3c$ , атомы находятся в позициях:

- атомы железа (Fe) и висмута (Bi) – в позиции 6a,
- атомы кислорода (O) – в позиции 18b.

Координаты позиций представлены в таблице 1.

Табл. 1. Пространственная группа симметрии  $R3c$ .

Позиция	Координаты
	$(0,0,0) + (2/3,1/3,1/3) + (1/3,2/3,2/3) +$
18b	$(x,y,z) (-y,x-y,z) (-x+y,-x,z)$ $(-y,-x,z+1/2) (-x+y,y,z+1/2)$ $(x,x-y,z+1/2)$
6a	$(0,0,z) (0,0,z+1/2)$

Параметры элементарной ячейки  $\text{BiFeO}_3$  в гексагональной установке равны:  $a = 5.5827$  (9) Å и  $c = 13.882$  (1) Å, а свободные параметры структуры –  $x(\text{O}) = 0.4533$  (2),  $y(\text{O}) = 0.0049$  (7),  $z(\text{O}) = 0.9520$  (5);  $z(\text{Bi}) = 0$ ;  $z(\text{Fe}) = 0.2226$  (6) [5].

Методом магнитной нейтрографии было обнаружено [6], что перовскит  $\text{BiFeO}_3$  обладает пространственной спин-модулированной структурой (ПСМС) циклоидного типа с большим периодом  $\lambda \approx 620$  Å (см. рис. 2), несоизмеримым с периодом кристаллической решетки. Антиферромагнитная структура отдельной элементарной ячейки в такой структуре построена по G-типу.

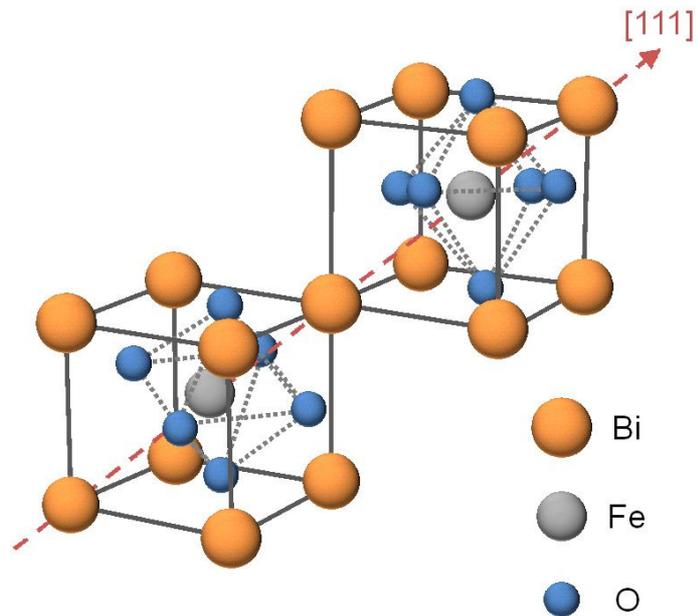


Рисунок 1. Схематическое изображение кристаллической структуры мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  (в ромбоэдрической установке)

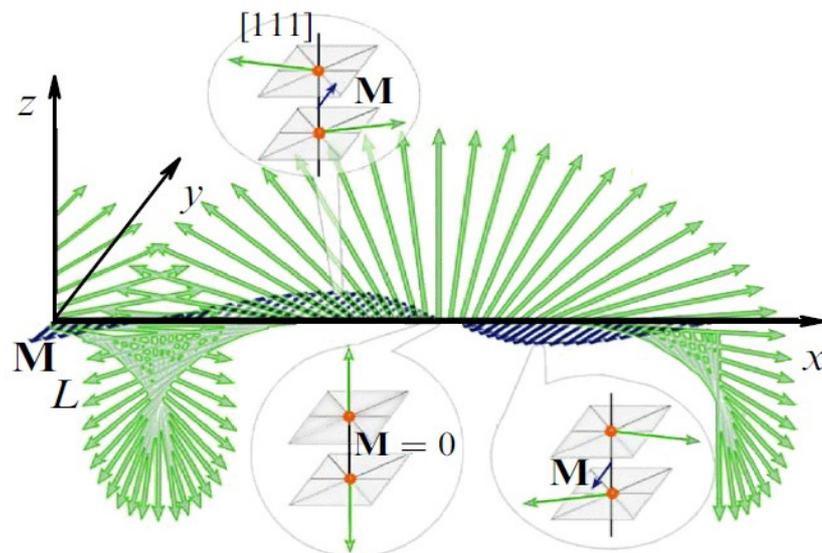


Рисунок 2. Схематическое изображение ПСМС циклоидного типа в  $\text{BiFeO}_3$  [6]



## 1.2. Пространственная спин-модулированная структура $\text{BiFeO}_3$

В работах [7, 8] обоснована теоретическая возможность существования ПСМС, где определена пространственная зависимость угла  $\theta$  между вектором антиферромагнетизма  $L$  и осью вдоль распространения циклоиды с помощью эллиптической  $\text{sn}$ -функции Якоби.

Свободную энергию можно записать в виде функционала Гинзбурга-Ландау:

$$F(\varphi, \vartheta) = \int f(\varphi, \vartheta) dV. \quad (1)$$

Здесь объемная плотность свободной энергии записывается в виде

$$f(\varphi, \vartheta) = f_{\text{exch}}(\varphi, \vartheta) + f_{\text{an}}(\varphi, \vartheta) + f_L(\varphi, \vartheta), \quad (2)$$

где:

$$\begin{aligned} f_{\text{exch}}(\varphi, \tau) &= A \sum_{i=x,y,z} (\nabla l_i)^2 = \\ &= A \left[ (\nabla(\sin \vartheta \cos \varphi))^2 + (\nabla(\sin \vartheta \sin \varphi))^2 + (\nabla(\cos \vartheta))^2 \right] = \\ &= A \left[ (\nabla \vartheta)^2 + \sin^2 \vartheta (\nabla \varphi)^2 \right] - \end{aligned} \quad (3)$$

– энергия неоднородного обменного взаимодействия,  $A \cong 3 \cdot 10^7$  эрг/см – константа неоднородного обмена (обменная жесткость);  $\varphi$  и  $\vartheta$  – азимутальный и полярный углы единичного вектора антиферромагнетизма

$l = \frac{M_1 - M_2}{2M_0} = (\sin \vartheta \cos \varphi, \sin \vartheta \sin \varphi, \cos \vartheta)$  в сферической системе координат с

полярной осью вдоль главной оси  $c$  в гексагональной установке;

$$f_{\text{an}}(\varphi, \tau) = K_u \sin^2 \vartheta \text{ или } f_{\text{an}}(\varphi, \tau) = -K_u \cos^2 \vartheta - \quad (4)$$

– энергия магнитной анизотропии,  $K_u$  – коэффициент одноосной магнитной анизотропии;

$$\begin{aligned} f_L(\varphi, \tau) &= -\mathcal{P}_z (l_z (\nabla l) - (l \nabla) l_z) = \mathcal{P}_z (l_x \nabla_x l_z + l_y \nabla_y l_z - l_z \nabla_x l_x - l_z \nabla_y l_y) = \\ &= -\mathcal{P}_z (\cos \varphi \nabla_x \vartheta + \sin \varphi \nabla_y \vartheta - \cos \vartheta \sin \vartheta (\sin \varphi \nabla_x \varphi - \cos \varphi \nabla_y \varphi)) - \end{aligned} \quad (5)$$

– инвариант Лифшица, описывающий энергию неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия (зависит от симметрии кристалла; записан для кристалла с симметрией  $R3c$ ),  $\gamma$  – коэффициент, имеющий магнитоэлектрическую природу.

Для случая  $K_u > 0$  (axis) в качестве решения для синуса полярного угла получим эллиптический косинус, а для косинуса – эллиптический синус:

$$\sin \vartheta(x) = \mp \operatorname{cn}\left(\sqrt{\frac{\varepsilon}{m}}x, m\right), \quad (6)$$

$$\cos \vartheta(x) = \pm \operatorname{sn}\left(\sqrt{\frac{\varepsilon}{m}}x, m\right). \quad (7)$$

### 1.3. Данные мессбауровских исследований

Впервые мессбауровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в необогащенном образце феррита  $\text{ViFeO}_3$  достаточно высокого качества для обработки и анализа были получены в работе [9]. Расшифровка спектра, полученного при комнатной температуре, показала, что сверхтонкое магнитное поле равно  $H_n = 493 \pm 10$  кЭ.

В работе [10] в интервале температур 80–850 К было проведено исследование мессбауровских спектров необогащенного феррита  $\text{ViFeO}_3$ , где ниже  $T_N$  отмечается асимметрия наблюдаемого зеемановского секстета с неоднородно уширенными резонансными линиями

В работах [10-13] по эффекту Мессбауэра, где использовалось представление мессбауровского спектра  $\text{ViFeO}_3$  в виде суперпозиции двух зеемановских секстетов, получались сильно различающиеся значения сверхтонких магнитных полей и квадрупольных расщеплений.

В работе [14] обработка и анализ спектров  $\text{ViFeO}_3$  впервые был проведен в предположении о существовании ПСМС циклоидного типа, при этом предполагалось наличие возможного дополнительного постоянного вклада в квадрупольное расщепление. В результате автором удалось найти

сверхтонкие параметры спектров, соответствующих ориентации спина атома Fe вдоль и перпендикулярно гексагональной оси симметрии в  $\text{BiFeO}_3$ , а также оценить параметр ангармонизма –  $m \approx 0.5$  при комнатной температуре и  $m \approx 0.6$  при 90 К.

В работе [15] исследования проводились на образце  $\text{BiFeO}_3$ , обогащенном до 10% изотопом  $^{57}\text{Fe}$  при температурах 650, 295 и 87 К. Мессбауэровские спектры обрабатывались методами восстановления распределения сверхтонких параметров и модельной расшифровки. Было обнаружено, что сдвиги линий для двух состояний ионов практически одинаковы, а отношение квадрупольных смещений равно  $\varepsilon_{\parallel} / \varepsilon_{\perp} = -2$ .

В работе [16] установлено, что с помощью мессбауэровской спектроскопии можно определять параметр ангармонизма ПСМС циклоидного типа с не меньшей точностью, чем с помощью ЯМР, обладающим большим разрешением. Методы мессбауэровской спектроскопии, обладая чувствительностью к сверхтонкому квадрупольному взаимодействию ядра в возбужденном состоянии, позволяют получить дополнительную информацию об особенностях ПСМС.

В недавно опубликованных работах [17, 18] методами мессбауэровской спектроскопии подробно было проведено исследование феррита  $\text{BiFeO}_3$  в рамках модели ПСМС в диапазоне температур 5-700 К, включающем температуру магнитного фазового перехода. Обработка и анализ мессбауэровских спектров авторы проводили методами восстановления распределений сверхтонких магнитных полей и расшифровки в модели пространственной спин-модулированной структуры циклоидного типа. Полученная температурная зависимость сдвига хорошо описывается в дебаевском приближении колебательного спектра мессбауэровских ядер с дебаевской температурой  $\vartheta_D = 358 \pm 27$  К. Квадрупольное смещение  $\varepsilon_{\text{lat}}$ , обусловленное градиентом электрического поля, создаваемого окружающими ядро атомами, оказалось положительным и достаточно

большим, оно хорошо согласуется со значением квадрупольного смещения  $\varepsilon = 0.219 \pm 0.002$  мм/с для спектров, измеренных в парамагнитной области температур при  $T > T_N$ . Анизотропный вклад  $H_{an}$  с повышением температуры сначала несколько возрастал, а затем убывал, стремясь к нулю в области температуры  $\sim 600$  К. Что касается параметра ангармонизма, то его значение при низких температурах  $m \sim 0.27$  с учетом стандартного отклонения ошибок не противоречило оценке параметра ангармонизма  $m < 0.25$ , выполненной методами дифракции нейтронов. При увеличении температуры он был практически постоянным до  $T \sim 150$  К, а затем убывал, стремясь к нулю при 350 К.

Мессбауэровские исследования в рамках модели спин-модулированной структуры циклоидного типа для системы наночастиц феррита  $\text{BiFeO}_3$  были подробно изучены в работе [19]. Полученные значения параметра ангармонизма сопоставимы со значениями, полученными для частиц с размером больше 100 нм, при этом наблюдалось небольшое уменьшение температуры магнитного фазового перехода до значения  $T_N \sim 631$  К. Температурная зависимость параметра ангармонизма стремится к 0 при температуре  $T \sim 400$  К.

На сегодняшний день в литературе мессбауэровских данных по исследованию ферритов  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  в рамках модели ПСМС нет. Встречается несколько работ по изучению кристаллической и магнитной структур образцов  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ .

В работе [20] был проведен мессбауэровский фазовый анализ образцов  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , приготовленных с использованием шаровой мельницы. Мессбауэровский спектр состоял из одного зеемановского секстета и двух квадрупольных дублетов. В результате расшифровки спектра один дублет авторы связали с примесными фазами  $\text{Bi}_{12}\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  в образце, которые не являются магнитоупорядоченными при комнатной

температуре, другой - с фазой исследуемых ферритов висмута, а зеемановский секстет – с  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

В работе [21] было изучено влияние замещения атомов Fe на атомы Mn в образцах  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  с  $x=0.1, 0.2$  и  $0.3$  на кристаллическую структуру, а также на диэлектрические, магнитные и сегнетоэлектрические свойства. В результате выявлено, что замещение не влияет на кристаллическую структуру, но приводит к повышению намагниченности. Тем не менее, насыщенные петли Гистерезиса для соответствующих образцов не наблюдались.

В работе [22] изучены кристаллическая и магнитная структуры мультиферроиков  $\text{BiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$ , синтезированных методом твердотельной керамической технологии при комнатном и высоком давлении. При нагревании на воздухе структура образца, синтезированного под давлением (HP), переходит в структуру образца, синтезированного при комнатной температуре (AP), при температуре около 600 К. Оба образца магнитоупорядочены ниже температуре Нееля 485 К (AP) и 520 К (HP). Кроме того, для образца AP было характерно явление перемагничивания.

В бакалавровской работе с помощью мессбауэровской спектроскопии исследованы пространственная спин-модулированная структура а также сверхтонкие электрические и магнитные взаимодействия ядер  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ .

## ГЛАВА 2. Методика эксперимента

### 2.1. Синтез образцов соединения $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

Исследования проводились на обогащенном до 10 ат.‰ изотопом  $^{57}\text{Fe}$  и небогащенном поликристаллических образцах феррита  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , синтезированных в различных научных лабораториях в рамках одной о той же твердотельной керамической технологии, но при различных температурных и временных условиях синтеза.

Обогащенный образец (до 10 ат.‰ изотопом  $^{57}\text{Fe}$ ) был синтезирован сотрудником Международного центра наноархитектоники материалов при Национальном институте материаловедения (Япония) А.А. Belik из стехиометрической смеси оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.9999%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.999%),  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  (обогащенного до 95,5 ат.‰  $^{57}\text{Fe}$ ) и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (99.99%). Смесь подвергалась отжигу при  $720^\circ\text{C}$  в течение 2 часов при атмосферном давлении, затем – гомогенизирующему отжигу при  $800^\circ\text{C}$  также в течение 2 часов, а после термического отжига медленно охлаждалась до комнатной температуры.

Рентгеновская дифрактометрия обогащенного образца проводилась при комнатной температуре на дифрактометре RIGAKU Ultima III с использованием  $\text{Cu}(K_\alpha)$  излучения (угол дифракции  $2\theta$  менялся в диапазоне  $10\text{-}80^\circ$ , с шагом  $0.02^\circ$  и временем регистрации 2 с/шаг). В результате анализа дифрактограммы обогащенного образца  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  (см. рис. 3) было обнаружено малое содержание примесной фазы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и найдены параметры элементарной ячейки основной фазы  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ :  $a = 5.57753 \text{ \AA}$  и  $c = 13.8583 \text{ \AA}$ .

Необогащенный образец был синтезирован в МИРЭА на кафедре физики конденсированного состояния в лаборатории проф. Покатилова В.С. Смесь оксидных порошков компонентов соединения в соответствующей пропорции прессовалась в таблетки, которые отжигались одни сутки при температуре  $700\text{-}1000^\circ\text{C}$  на воздухе (с промежуточным трехкратным

размолот и прессованием в таблетки) [23]. При  $T = 830^\circ\text{C}$  проводился окончательный отжиг, и затем быстрое охлаждение образца на воздухе.

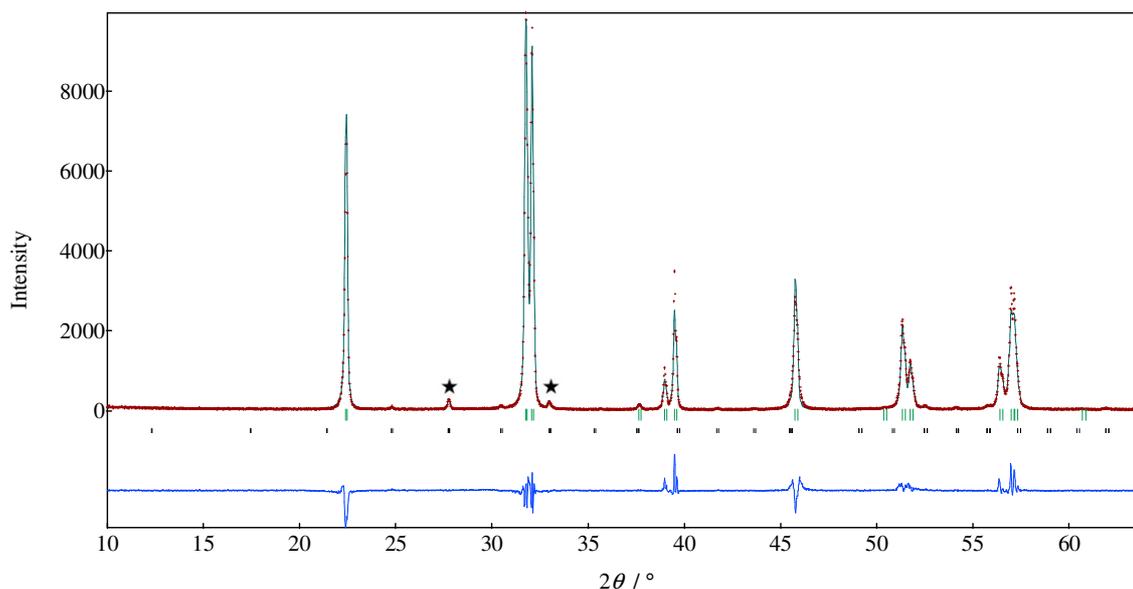


Рисунок 3. Рентгеновская дифрактограмма обогащенного образца  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ ; звездочками помечены основные рефлексы примесной фазы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$

Определение фазового состава небогащенного образца проводилась на кафедре твердого тела физического факультета МГУ доц. Киселевой Т.Ю. на дифрактометре Empyrean Panalytical (Нидерланды) ( $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$   $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) в геометрии Брега-Брентано, в интервале  $10^\circ$ – $60^\circ$  углов дифракции  $2\vartheta$  с шагом  $0.026^\circ$  и временем регистрации 200 с/шаг, рабочие режимы:  $U = 40$  кВ,  $I = 40$  мА. Съемка осуществлялась с использованием двухкоординатного детектора Pixel3D без монохроматора, с Ni фильтром на дифрагированном пучке. Обработка рентгенограммы проводилась с использованием программы HighScore Plus и базы данных ICDD PDF4. В результате методом рентгеновской дифрактометрии были определены параметры элементарной ячейки феррита  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ :  $a = 5.572(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.86(2)$ , и обнаружено небольшое количество примесной фазы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (см. рис. 4).

Заметим, что в соответствии с рентгеновскими данными в результате синтеза обогащенного образца получается меньше примесной фазы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  по сравнению с синтезом небогащенного образца (сравни рис. 3 с рис. 4).

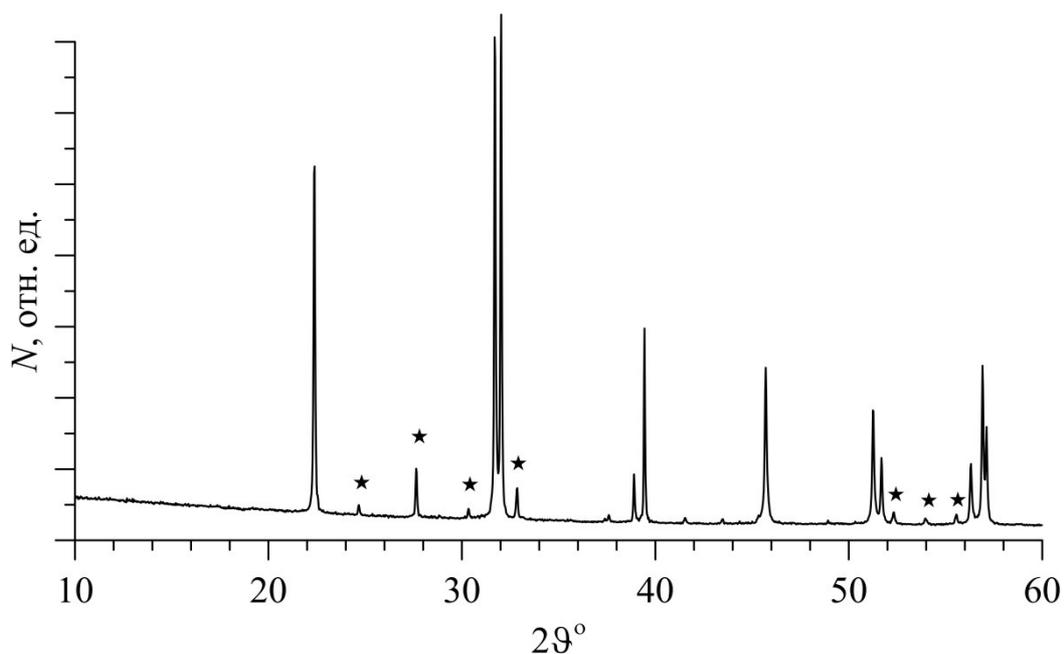


Рисунок 4. Рентгеновская дифрактограмма небогатенного образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ ; звездочками помечены основные рефлексы примесной фазы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$

Полученные образцы помещались в плексигласовые кюветы, и подбирались необходимая толщина образцов для эффективного проведения мессбауэровских измерений, а также во избежание влияния так называемого "эффекта насыщения" [24].

## 2.2. Мессбауэровский спектрометр

Мессбауэровские исследования проводились на спектрометре MS1101-Em (рис.), работающем в режиме постоянных ускорений с треугольной формой временной зависимости доплеровских скоростей движения источника относительно поглотителя. Анализатор установки регистрировал два спектра, соответствующих как восходящей (в 1024 каналах), так и нисходящей (в 1024 каналах) частей треугольной формы доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. Затем эти спектры суммировались, и результирующий спектр подвергался анализу и обработке. В качестве источника  $\gamma$ -излучения использовался  $\text{Co-57}$  в матрице Rh. Измерения проводились при температурах в диапазоне

5.2 – 650 К с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла SHI-850-5, малогабаритного криогенного комплекса производства ВНИИФТРИ и мессбауэровской печи MBF-1100-TR.

Для обработки и анализа спектров использовалась программа SpectrRelax [25].

### 2.3. Методы обработки мессбауэровских спектров

Мессбауэровские спектры исследованных образцов обрабатывались нами методом восстановления распределений сверхтонких параметров парциальных спектров и методом расшифровки в рамках модели ПСМС (см. п. 2.3.2), реализованных в программе SpectrRelax.

#### 2.3.1. Восстановление распределений сверхтонких параметров парциальных спектров

Если экспериментальный мессбауэровский спектр не удастся описать достаточно малым дискретным набором парциальных спектров, возникает задача восстановления распределения сверхтонких параметров спектра.

В качестве функционала, подлежащего минимизации, берется функционал  $\chi^2(a, p)$ , содержащий кроме вклада  $\chi_{sp}^2(a, p)$ , определяемого несоответствием огибающей экспериментальному спектру, ещё один вклад  $\chi_u^2(p)$ :

$$\chi^2(a, p) = \chi_{sp}^2(a, p) + \chi_u^2(p), \quad (8)$$

где

$$\chi_{sp}^2(a, p) = \sum_{j=1}^n \left( \frac{N_j - \left( N_{\infty}^j - \sum_{s=1}^t \sum_{k=1}^{r^s} D_{jk}(a^s) p_k^s \right)}{S_{N_j}} \right)^2, \quad (9)$$

$$\chi_u^2(p) = \sum_{s=1}^t \sum_{k=1}^{r^s} u_k^s \left( \sum_{l=1}^{r^s} T_{kl}^s \cdot p_l^s \right)^2, \quad (10)$$

здесь  $a$  – совокупность варьируемых параметров;  $p$  – искомые распределения параметров;  $\{N_j\}$  – исходный экспериментальный спектр ( $j=1, 2, \dots, n$ ;  $n$  – число экспериментальных точек в спектре);  $\{N_\infty^j\}$  – базовая линия;  $\{S_{N_j}\}$  – стандартные отклонения статистических ошибок в спектре;  $\{D_{jk}(a^s)\}$  – матрица, описывающая ядро  $s$ -го распределения ( $s = 1, 2, \dots, t$ ;  $t$  – общее число распределений);  $a^s$  – совокупность варьируемых параметров для ядра  $s$ -го распределения;  $\{p_k^s\}$  – искомое  $s$ -ое распределение ( $k = 1, 2, \dots, r^s$ ;  $r^s$  – размерность  $s$ -ого распределения);  $\{T_k^s\}$  – матрица конечных разностей, определяемая второй производной, по которой осуществляется процесс регуляризации;  $\{u_k^s\}$  – параметры регуляризации.

С помощью вклада  $\chi_u^2(p)$  в хи-квадрат  $\chi^2(a, p)$  в процессе реставрации накладываются условия на гладкость распределения  $\{p_k^s\}$ . Степень гладкости задается с помощью параметров регуляризации  $\{u_k^s\}$ . Чем больше параметр, тем "жестче" требование к гладкости распределения на данном интервале. Неравномерная вдоль точек представления регуляризация позволяет учесть априорную информацию о наличии локальных максимумов распределения интересующей физической величины на том или ином этапе реставрации.

В процессе восстановлений распределений  $\{p_k^s\}$  может осуществляться поиск оптимальных значений всех или некоторых из параметров:

$$N_0, c, v_0; \{\delta L^s, \delta R^s, \epsilon L^s, \epsilon R^s, H_n L^s, H_n R^s, \Gamma^s, \alpha^s\}$$

Первые три параметра описывают базовую линию  $N_\infty(v)$  в спектре. Следующая совокупность параметров для каждого из  $t$  ядер распределения является: началами и концами интервалов возможных значений для сдвига мессбауэровской линии ( $\delta L^s, \delta R^s$ ), квадрупольного смещения ( $\epsilon L^s, \epsilon R^s$ ),

сверхтонкого магнитного поля ( $H_n L^s, H_n R^s$ ), а также шириной резонансной мессбауэровской линии ( $\Gamma^s$ ) и коэффициентом ( $\alpha^s$ ), задающим форму линии псевдо-Фойгта – линейной комбинацией функции Лоренца  $W_L(z, \Gamma)$  и Гаусса  $W_G(z, \Gamma)$  одинаковой ширины  $\Gamma$ :

$$W_{PV}^s(x, \Gamma) = (1 - \alpha^s)W_L^s(x, \Gamma) + \alpha^s W_G^s(x, \Gamma). \quad (11)$$

### 2.3.2. Модель пространственной спин-модулированной структуры циклоидного типа для анализа мессбауэровских спектров

В исследованном интервале температур мессбауэровские спектры расшифровывались в рамках модели ПСМС циклоидного типа [16-18, 26, 27]. В этой модели в соответствии с работами [7, 8], зависимость угла  $\vartheta(x)$  между вектором антиферромагнетизма и осью симметрии в структуре феррита висмута  $BiFeO_3$  от координаты  $x$  вдоль направления спиновой модуляции для положительного знака коэффициента одноосной магнитной анизотропии  $K_u$  представляется уравнением (см. (7) в п. 1.2):

$$\cos \vartheta(x) = \operatorname{sn}\left(\frac{4K(m)}{\lambda} x, m\right) \text{ при } K_u > 0, \quad (12)$$

где  $\lambda$  – длина волны ангармонической спиновой модуляции,  $0 \leq m \leq 1$  – параметр эллиптической функции Якоби  $\operatorname{sn}(x, m)$  (параметр ангармонизма несоразмерной спиновой модуляции),  $K(m)$  – полный эллиптический интеграл первого рода.

Каждому значению угла  $\vartheta(x)$  из диапазона изменения координаты  $x \in [0, \lambda]$  соответствовала линия резонансного поглощения в виде зеемановского секстета со сдвигом  $\delta$ , квадрупольными смещениями первого  $\epsilon(\vartheta)$  и второго  $a_{\pm}(\vartheta)$  порядков малости в разложении по энергии квадрупольного взаимодействия и сверхтонким магнитным полем  $H_n(\vartheta)$ . Сдвиг  $\delta$  зеемановского секстета, который определяется степенью ковалентности связей и динамическими свойствами мессбауэровских атомов,

принимался независимым от угла  $\vartheta$ . Квадрупольные смещения резонансных линий в неоднородном электрическом поле с осевой симметрией в области расположения ядер  $^{57}\text{Fe}$  в структуре исследованных ферритов в первом  $\varepsilon(\vartheta)$  и втором  $a_{\pm}(\vartheta)$  порядках малости принимались равными:

$$\varepsilon(\vartheta) = \varepsilon_{\text{lat}} \cdot \frac{3\cos^2 \vartheta - 1}{2}, \quad (13)$$

$$a_{\pm}(\vartheta) = \varepsilon_{\text{lat}} \cdot \frac{3\varepsilon_{\text{lat}}}{g_{\text{ex}} \mu_n H_n} \left( \cos^2 \vartheta \pm \frac{1}{8} \cdot \sin^2 \vartheta \right) \sin^2 \vartheta, \quad (14)$$

где  $\varepsilon_{\text{lat}}$  – квадрупольное смещение, вызванное градиентом электрического поля, создаваемого окружающими ядро атомами,  $\mu_n$  – ядерный магнетон,  $g_{\text{ex}}$  –  $g$ -фактор возбужденного состояния мессбауэровского ядра  $^{57}\text{Fe}$ . В (13) не учитывалось дополнительное возможное смещение  $\varepsilon_{\text{magn}}$ , которое обусловлено локальным искажением решетки из-за сильного магнитоэлектрического взаимодействия, поскольку, как было показано в [16], этим дополнительным смещением в случае феррита висмута можно пренебречь. В случае одноосной анизотропии сверхтонкого взаимодействия, когда она достаточно мала, как в случае ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{BiFeO}_3$ , сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$   $H_n(\vartheta)$  можно представить в виде:

$$H_n(\vartheta) = H_{\text{is}} + H_{\text{an}} (3\cos^2(\vartheta) - 1)/2, \quad (15)$$

где  $H_{\text{is}}$  – изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле  $H_n$ , определяемый в основном контактным взаимодействием Ферми с локализованными на ядре  $s$ -электронами, поляризованными спином атома;  $H_{\text{an}}$  – анизотропный вклад, обусловленный магнитным диполь-дипольным взаимодействием с локализованными магнитными моментами атомов и анизотропией сверхтонкого магнитного взаимодействия ядра с электронами ионного остова собственного атома.

При поиске оптимальных значений всех параметров сверхтонкого взаимодействия ( $\delta, \varepsilon_{\text{lat}}, H_{\text{is}}, H_{\text{an}}$ ) и параметра ангармонизма спиновой волны

$m$  выдерживалось попарное равенство ширин  $\Gamma$  и интенсивностей  $I$  резонансных линий в секстетах:  $\Gamma_1 = \Gamma_6$ ,  $\Gamma_2 = \Gamma_5$ ,  $\Gamma_3 = \Gamma_4$  и  $I_1 = I_6$ ,  $I_2 = I_5$ ,  $I_3 = I_4$ .

Поскольку в феррите висмута  $\text{BiFeO}_3$  существует лишь одна кристаллографически неэквивалентная позиция атомов Fe с одинаковым для всех положений атома Fe ближайшим катионным окружением из шести атомов Fe, то мессбауэровскому спектру феррита при расшифровке соответствовал один парциальный спектр в модели ПСМС циклоидного типа [17,18]. В случае замещенных ферритов  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  их мессбауэровские спектры расшифровывались в предположении о наличии трех парциальных спектров в модели ПСМС циклоидного типа, которые соответствовали атомам железа, в ближайшем катионном окружении которых находится разное число  $m_{\text{Mn}} = 0, 1$  и  $2$  атомов примеси Mn. Эти парциальные спектры соответствовали модели единой ангармонической спиновой модуляции, в которой принимают участие спины всех атомов железа. При этом сдвиги линий  $\delta$ , квадрупольные смещения  $\epsilon_{\text{lat}}$ , анизотропные вклады  $H_{\text{ан}}$  в сверхтонкое магнитное поле и параметры ангармонизма  $m$  для этих парциальных спектров принимались одинаковыми, а изотропные вклады  $H_{\text{ис}}$  – разными.

### ГЛАВА 3. Мессбауэровские исследования феррита $\text{ViFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ .

Методами мессбауэровской спектроскопии исследованы обогащенный (до 10 ат.% изотопом  $^{57}\text{Fe}$ ) и необогащенный образцы феррита  $\text{ViFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  в широкой области температур. Обработка и анализ мессбауэровских спектров проводились методом восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля и расшифровки в рамках модели пространственной спин-модулированной структуры феррита с использованием программы SpectrRelax.

#### 3.1. Результат исследования обогащенного образца феррита $\text{ViFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

Мессбауэровские исследования образца  $\text{Vi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  были проведены в области температур 5.2 – 650 К, включающей температуру магнитного фазового перехода.

##### 3.1.1. Результат восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля

Характерные мессбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в мультиферроике  $\text{Vi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  представлены на рис. 5–8. Как видно на рисунках, в интервале температур от 5.2 до 587 К основным вкладом в мессбауэровский спектр является асимметричный зеемановский секстет с неоднородно уширенными резонансными линиями. В этой области температур с повышением температуры уменьшается расстояние между резонансными линиями зеемановского секстета, а ширина резонансных линий увеличивается. При высоких температурах  $T \geq 612.5$  К, мессбауэровский спектр представляет собой одиночный квадрупольный дублет, а при температурах, близких к температуре магнитного фазового перехода – суперпозицию плохо разрешенного зеемановского секстета и квадрупольного дублета (рис. 5–8).

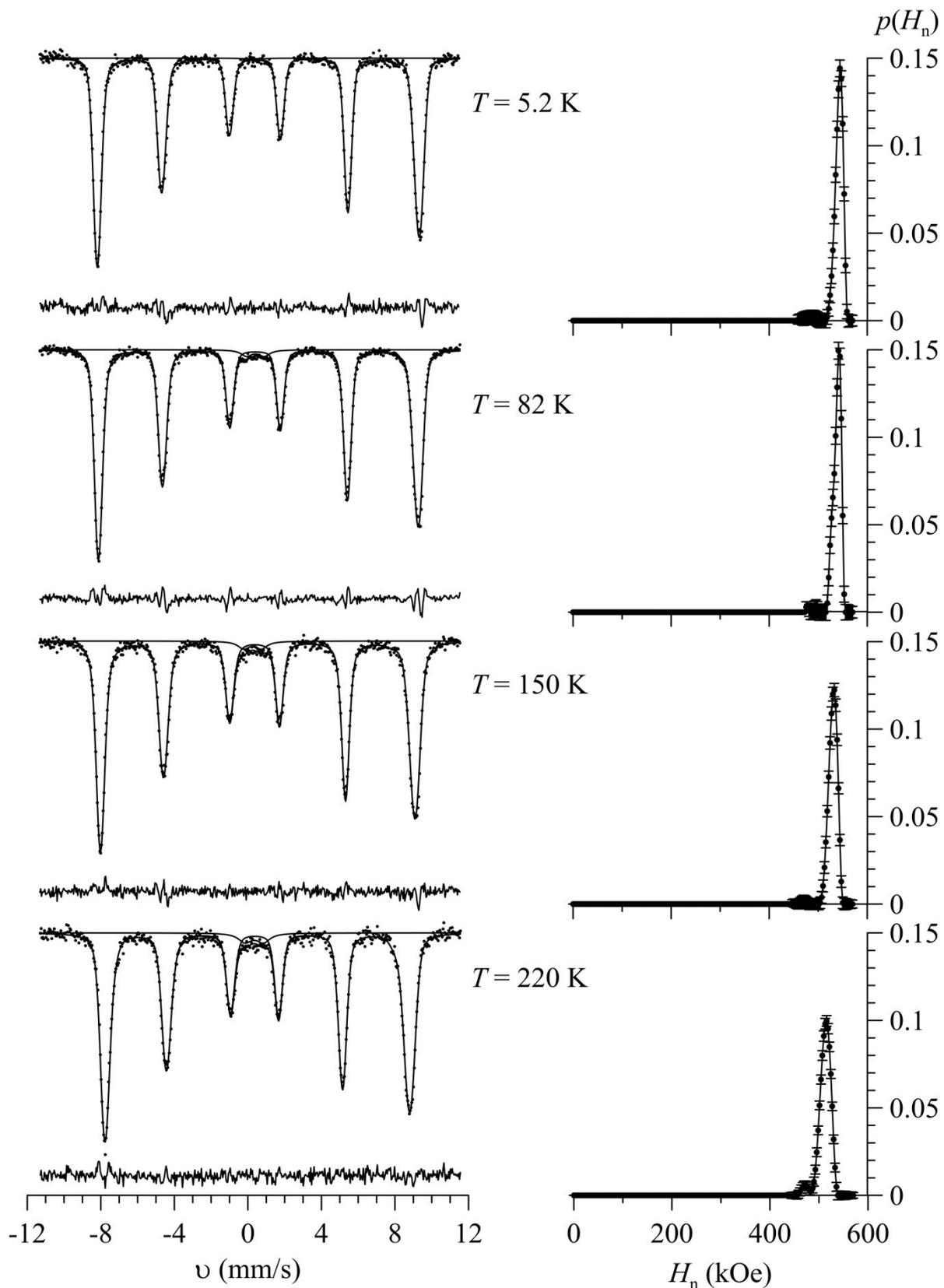


Рисунок 5. Мессбауэровские спектры, полученные в интервале температур 5.2 – 220 К (слева), и результаты восстановления распределений сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  (справа) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

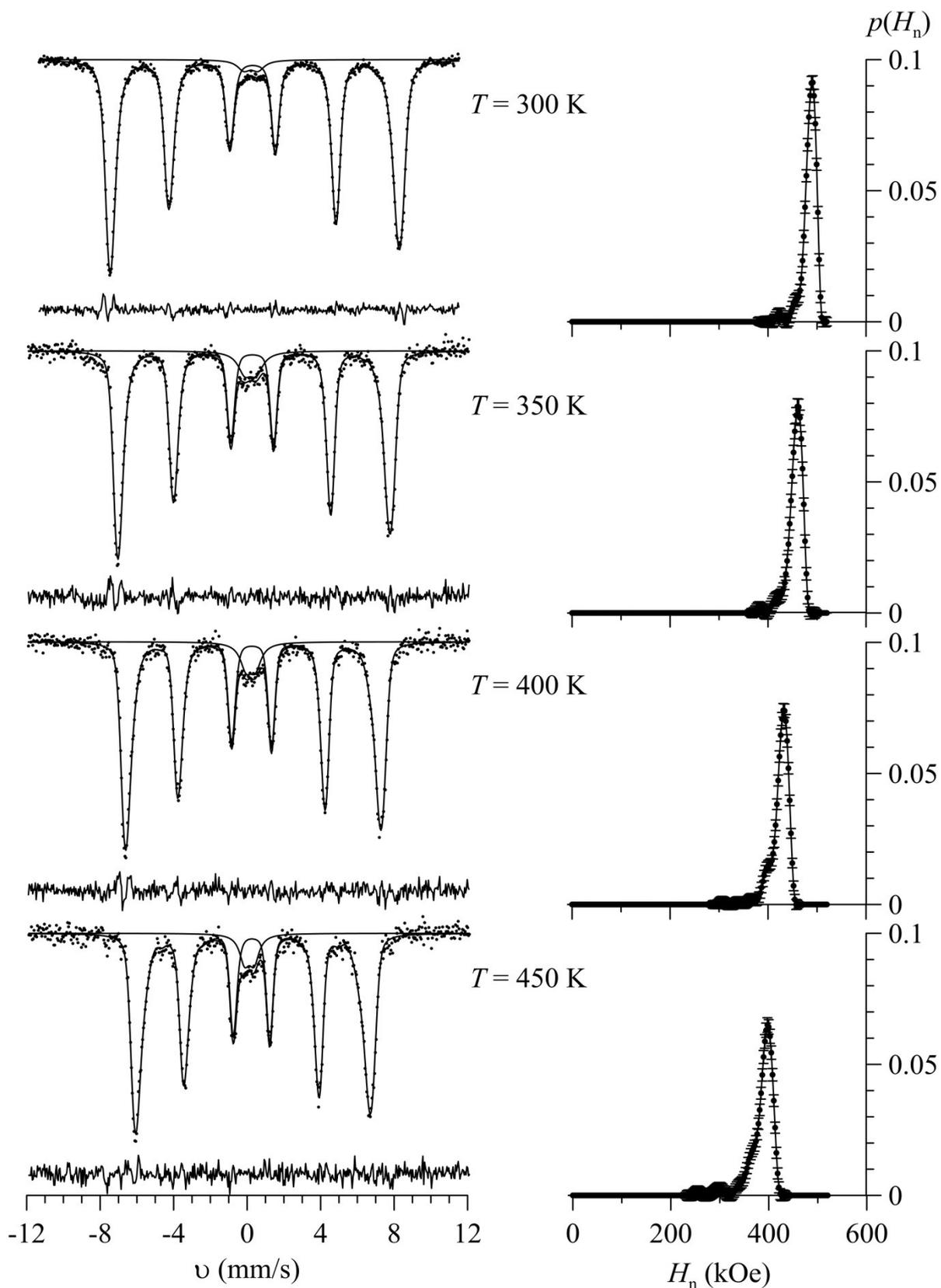


Рисунок 6. Мессбауэровские спектры, полученные в интервале температур 300 – 450 К (слева), и результаты восстановления распределений сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  (справа) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

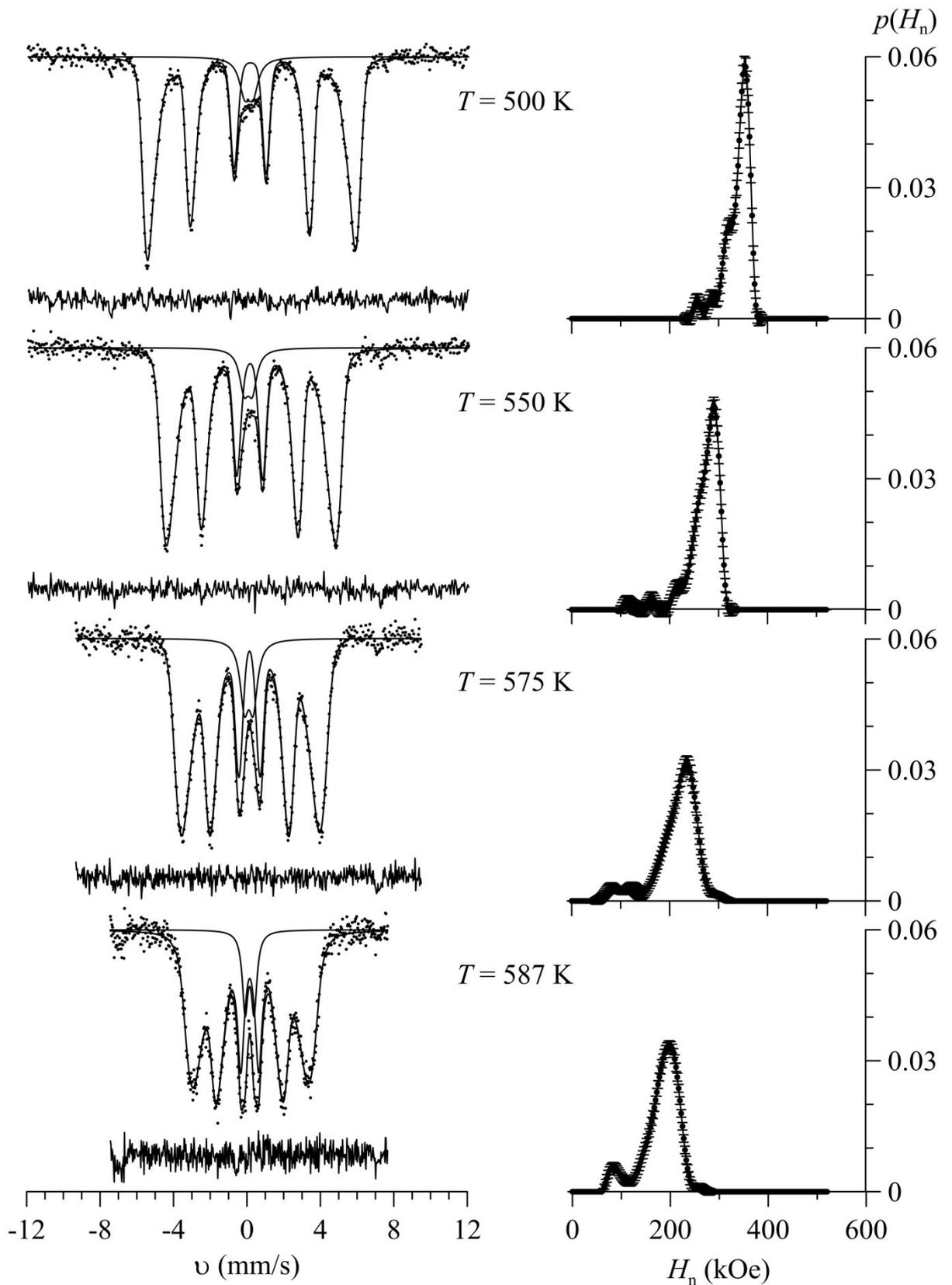


Рисунок 7. Мессбауэровские спектры, полученные в интервале температур 500 – 587 К (слева), и результаты восстановления распределений сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  (справа) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

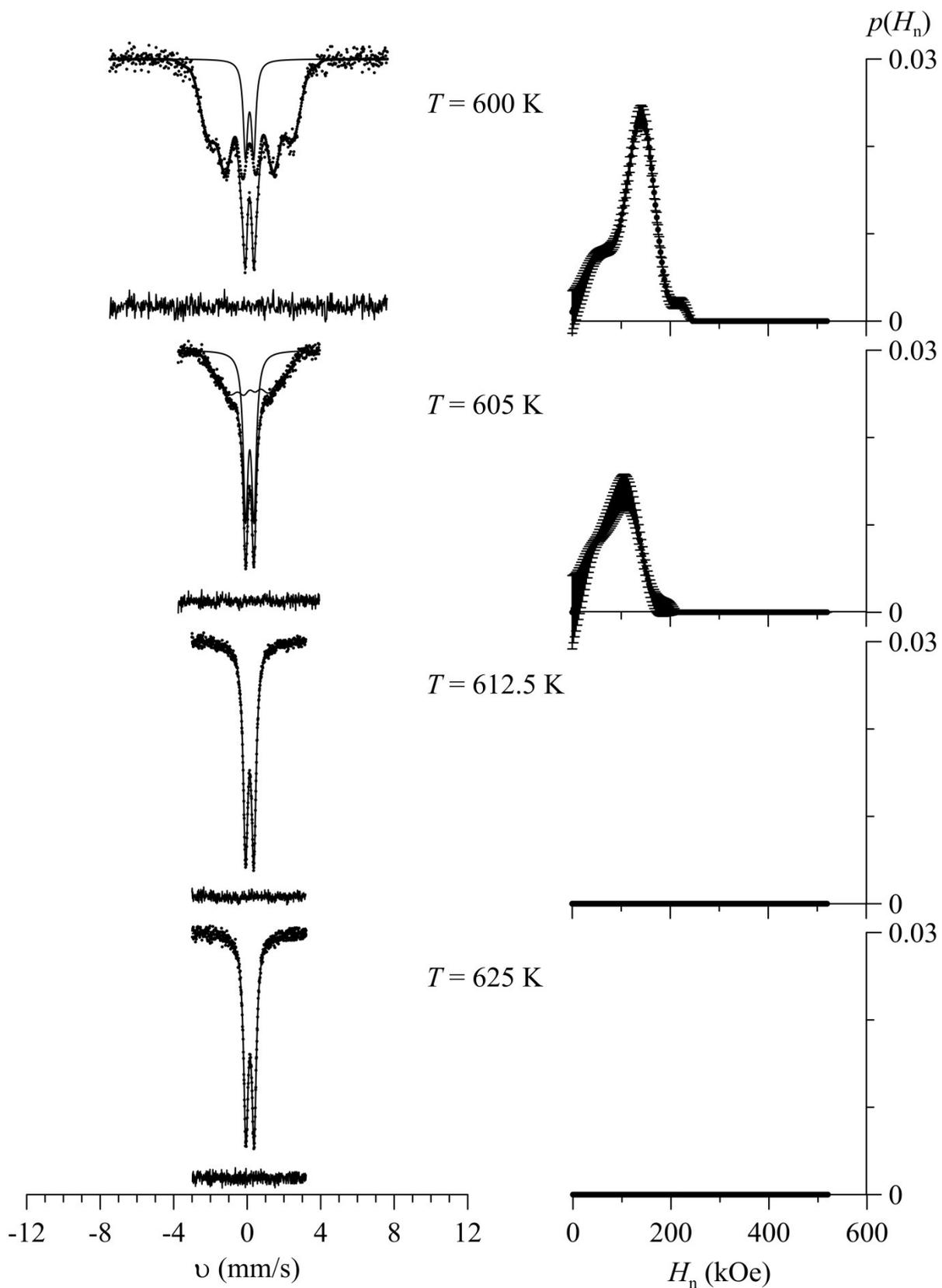


Рисунок 8. Мессбауэровские спектры, полученные в интервале температур 600 – 625 К (слева), и результаты восстановления распределений сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  (справа) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

Мессбауэровские спектры обрабатывались методом восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля (см. пункт 2.3.1) с учетом небольшого (~2–6%) вклада квадрупольного дублета, который объясняется наличием фазы  $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{39}$  в образце и примеси в окнах используемой мессбауэровской печи. При этом предполагалось наличие линейной корреляции между всеми сверхтонкими параметрами спектра, сдвига мессбауэровской линии  $\delta$ , квадрупольного смещения  $\epsilon$  и магнитного поля  $H_n$ . Результаты восстановления распределений сверхтонкого магнитного поля  $p(H_n)$  представлены на рис. 5-8. В восстановленном распределении наблюдаются четко выраженный локальный максимум. При повышении температуры значение величины магнитного поля, при котором распределение сверхтонкого магнитного поля максимально, уменьшается, а ширина распределения увеличивается. При температуре 612.5 К и выше основным вкладом в спектр является квадрупольный дублет с соответствующими значениями сдвига мессбауэровской линии  $\delta \sim 0.15$  мм/с и квадрупольного смещения  $\epsilon \sim 0.22$  мм/с.

Температурная зависимость среднего значения  $\bar{H}_{p(H_n)}(T)$  сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  представлена на рис. 9. Как видно, среднее значение  $\bar{H}_{p(H_n)}(T)$  магнитного поля при повышении температуры монотонно убывает и стремится к нулю вблизи температура магнитного фазового перехода ( $T_N \approx 609$  К). На этом же рисунке представлен результат безмодельной обработки спектров – температурная зависимость ширины спектра  $\Gamma_{N(v)}$  на половине видимой величины эффекта. Как видим, ширина спектра также уменьшается при увеличении температуры и стремится к нулю при той же температуре 609 К.

Температурная зависимость среднего значения  $\bar{H}_{p(H_n)}(T)$  вблизи температуры магнитного фазового перехода обрабатывалась в соответствии с теорией подобия (гипотезой Скейлинга) [28]:

$$\frac{\bar{H}_{p(H_n)}(T)}{H_0} = D \left( 1 - \frac{T}{T_N} \right)^\beta, \quad (16)$$

где  $H_0$  – сверхтонкое магнитное поле при температуре, близкой к 0 К,  $D$  – безразмерный коэффициент,  $T_N$  – температура магнитного фазового перехода (в нашем случае – температура Нееля),  $\beta$  – критический параметр теории подобия.

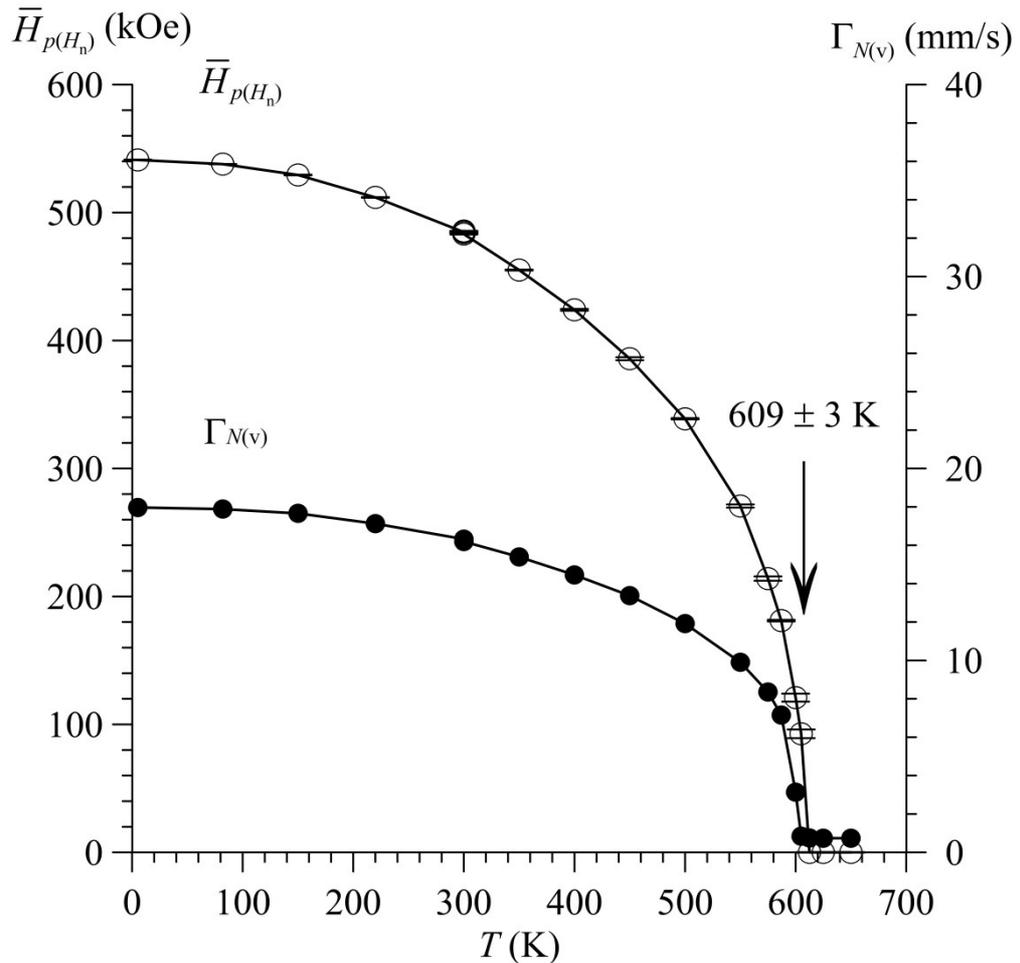


Рисунок 9. Температурные зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля  $\bar{H}_{p(H_n)}$ , полученного при восстановлении распределения сверхтонкого магнитного поля, и ширины спектра на половине видимой величины эффекта  $\Gamma_{N(v)}$ , полученной при безмодельной обработке

В результате обработки зависимости  $\bar{H}_{p(H_n)}(T)$  в интервале температур 450 ÷ 650 К (см. рис. 10) получены значения температуры магнитного фазового перехода  $T_N = 607.8 \pm 0.8$  К, критического параметра

$\beta = 0.375 \pm 0.008$  К и сверхтонкого поля  $H_0 D = 647.0 \pm 8.5$  кЭ. Как видно на рис. 10, в области низких температур эта зависимость не реализуется.

Для нахождения значения сверхтонкого магнитного поля  $H_0$  при температуре, близкой к 0 К, зависимость значения среднего магнитного поля  $\bar{H}_{p(H_n)}$  от температуры обрабатывалась в соответствии с теорией спиновых волн. Если принять, что сверхтонкое магнитное поле  $H_n$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  пропорционально магнитному моменту атомов Fe, то согласно работе [29] зависимость  $\bar{H}_{p(H_n)}(T)$  при низких температурах можно представить в следующем виде:

$$\frac{\bar{H}_{p(H_n)}(T)}{H_0} = \left[ 1 - A \left( \frac{T}{T_N} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{D}{T}} \right], \quad (17)$$

где значение температуры магнитного фазового перехода  $T_N$  было определено в рамках гипотезы скейлинга (см. выше) и принималось равным  $T_N = 607.8$  К. В результате обработки в интервале температур  $0 \div 300$  К были получены значения сверхтонкого поля  $H_0 = 540.1 \pm 0.8$  кЭ и параметров  $A = 0.51 \pm 0.05$  и  $D = 161 \pm 30$  К.

Температурная зависимость среднего значения  $\bar{H}_{p(H_n)}(T)$  сверхтонкого магнитного поля во всем интервале температур была обработана в рамках молекулярного поля Вейса следующей зависимостью [30]:

$$\frac{\bar{H}_{p(H_n)}(T)}{H_0} = B_S \left( \frac{3S}{S-1} \cdot \frac{\bar{H}_{p(H_n)}(T)}{H_0} \cdot \frac{T_N}{T} \right), \quad (18)$$

где  $S$  – спин атома Fe ( $S = 5/2$ ),  $B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \text{cth} \left( \frac{2S+1}{2S} x \right) - \frac{1}{2S} \text{cth} \left( \frac{1}{2S} x \right)$  – функция Бриллюэна. Как видно на рис. 10, в области низких температур теоретическая зависимость хорошо описывает экспериментальные данные, а в области высоких температур экспериментальные точки лежат выше теоретической кривой. Подобное поведение температурной зависимости

среднего значения сверхтонкого поля наблюдалось в ранних работах по исследованию висмутового феррита методами мессбауэровской спектроскопии [10].

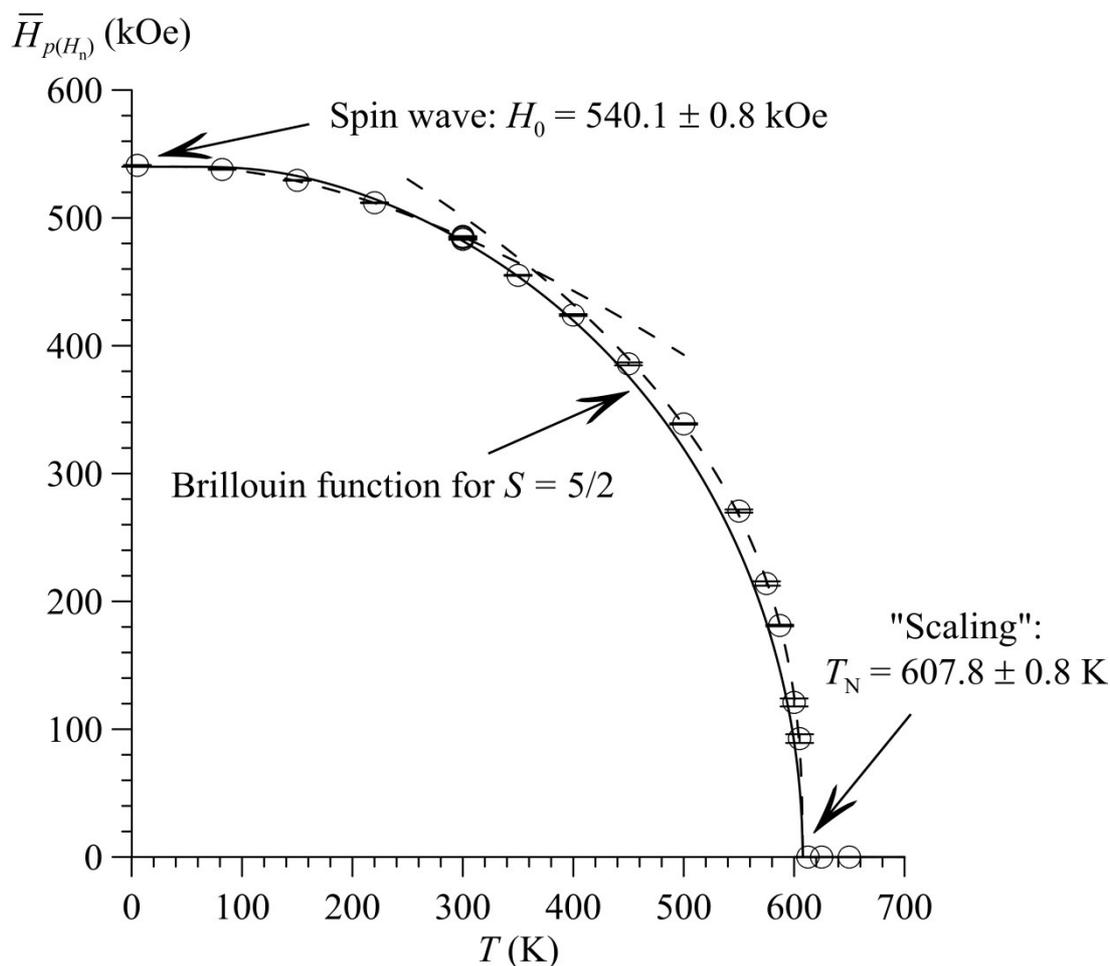


Рисунок 10. Результат обработки температурной зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля  $\bar{H}_{p(H_n)}$ , полученного при восстановлении распределения сверхтонкого магнитного поля, в трех моделях

Для исследованного феррита температурная зависимость сдвига мессбауэровской линии  $\delta$  уменьшается с повышением температуры (рис. 11).

В дебаевском приближении при описании колебательного спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  выражение для температурной зависимости температурного сдвига  $\delta_T$  мессбауэровского спектра можно представить в следующем виде (см., например, [24]):

$$\delta_T(T, \vartheta_D) = -\frac{9k_B}{4mc\vartheta_D^3} \int_0^{\vartheta_D} x^3 \cdot \operatorname{cth}\left(\frac{x}{2T}\right) dx. \quad (19)$$

В результате обработки температурной зависимости экспериментально полученного среднего значения сдвига мессбауэровской линии  $\bar{\delta}(T)$  была рассчитана температура Дебая –  $\vartheta_D = 430 \pm 12$  К (см. рис. 11).

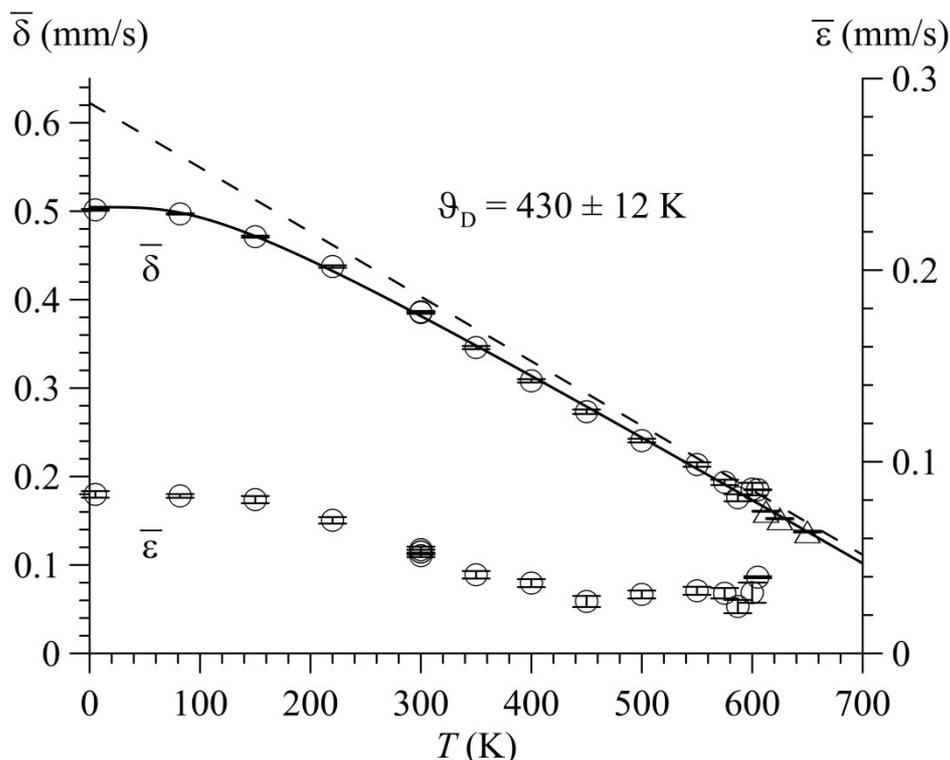


Рисунок 11. Температурные зависимости средних значений сдвига  $\bar{\delta}$  и квадрупольного смещения  $\bar{\varepsilon}$  компонент мессбауэровского спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ ; сплошная линия – температурная зависимость сдвига  $\delta$  в дебаевском приближении при  $\vartheta_D = 430$  К, штриховая линия – классический предел

Квадрупольное смещение в интервале температуры от 150 К до 400 К с увеличением температуры уменьшается от значения  $\sim 0.8$  мм/с до значения  $\sim 0.3$  мм/с (рис. 11), а в остальных исследованных температурных областях остается практически постоянным.

Температурные зависимости интенсивности  $I_n$  мессбауэровского спектра исследованного обогащенного феррита и вероятности эффекта

Мессбауэра  $f$  представлены на рис. 12, для которых в случае «тонкого образца» справедливо следующее выражение:

$$I_n = \text{const} \cdot f, \quad (20)$$

где (см., например, [24])

$$f(\vartheta_D, T) = e^{-2W(\vartheta_D, T)}. \quad (21)$$

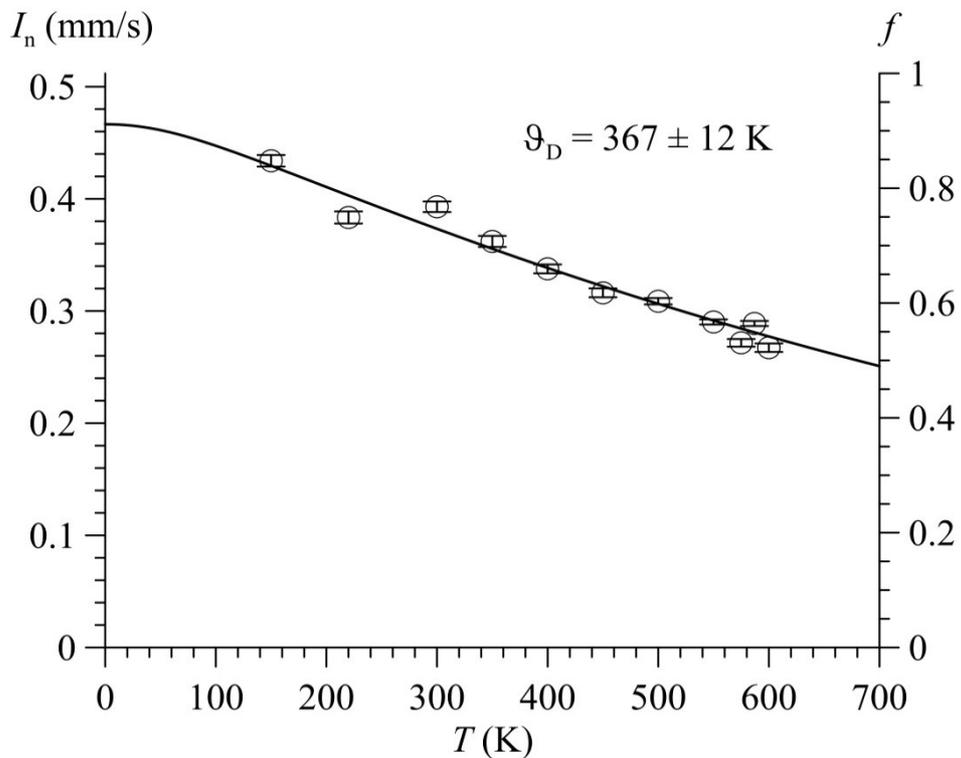


Рисунок 12. Температурные зависимости интенсивности мессбауэровского спектра и вероятности эффекта Мессбауэра, полученных при восстановлении распределения сверхтонкого магнитного поля.

Выражение для показателя экспоненты  $2W$  вероятности эффекта Мессбауэра (см. рис. 13) в дебаевском приближении имеет следующий вид:

$$2W = \frac{3R}{k_B \vartheta_D^3} \int_0^{\vartheta_D} x \cdot \text{cth}\left(\frac{x}{2T}\right) dx. \quad (22)$$

В результате обработки температурной зависимости интенсивности  $I_n$  мессбауэровского спектра в дебаевском приближении была найдена температура Дебая –  $\vartheta_D = 367 \pm 12$  К.

В результате восстановления распределений сверхтонкого магнитного поля были определены степени линейной корреляции сдвига

мессбауэровской линии  $\Delta\delta/\Delta H_n$  и квадрупольного смещения  $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$  со сверхтонким магнитным полем (см. рис. 14). Как видим, корреляция между мессбауэровским сдвигом и сверхтонким магнитным полем практически отсутствует. При этом степень корреляции квадрупольно смещения и сверхтонкого поля  $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$  положительна и уменьшается с повышением температуры, стремясь к нулю при температуре  $\sim 600$  К (рис. 14).

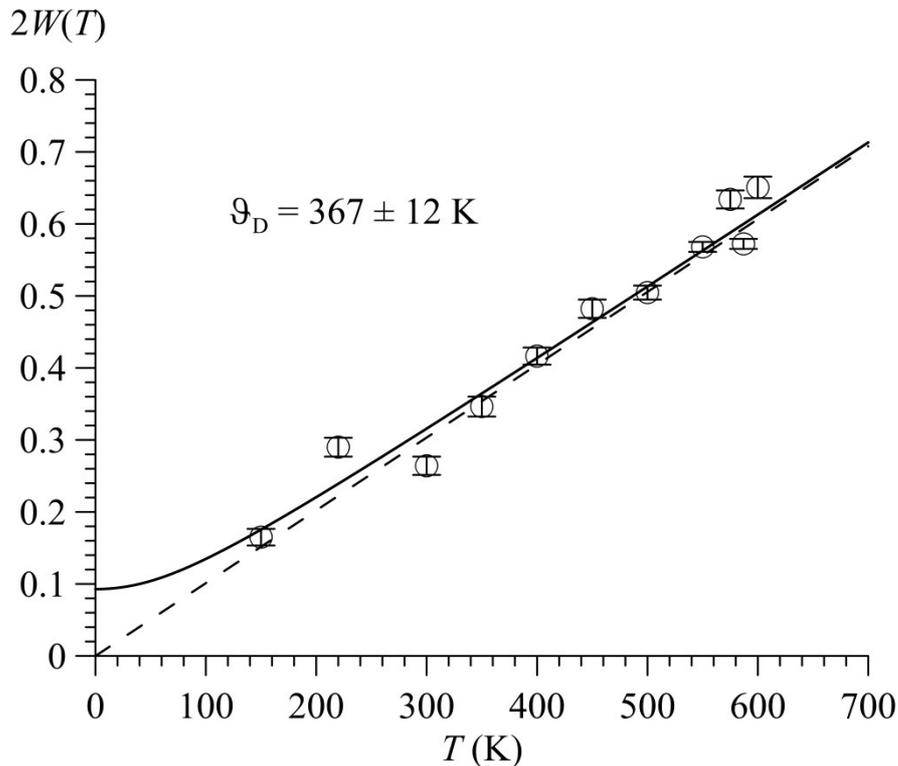


Рисунок 13. Температурная зависимость показателя экспоненты  $2W$ , описанная в дебаевском приближении при  $\vartheta_D = 367$  К

Наличие корреляции квадрупольно смещения и сверхтонкого поля говорит о том, что магнитная структура связана со спиновой модулированной структурой, при которой меняется ориентация спина в пространстве, то есть меняется угол  $\vartheta$  между спином и осью симметрии, а значит и изменяются значения  $H_n(\vartheta)$  и  $\varepsilon(\vartheta)$  в соответствии с формулами (13) и (15) (см. п. 2.3.2). Поэтому, как и в работах [17, 18, 27, 31] по исследованию  $\text{BiFeO}_3$ , последующая обработка мессбауэровских спектров проводилась в предположении о существовании в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  пространственной спин-модулированной структуры циклоидного типа.

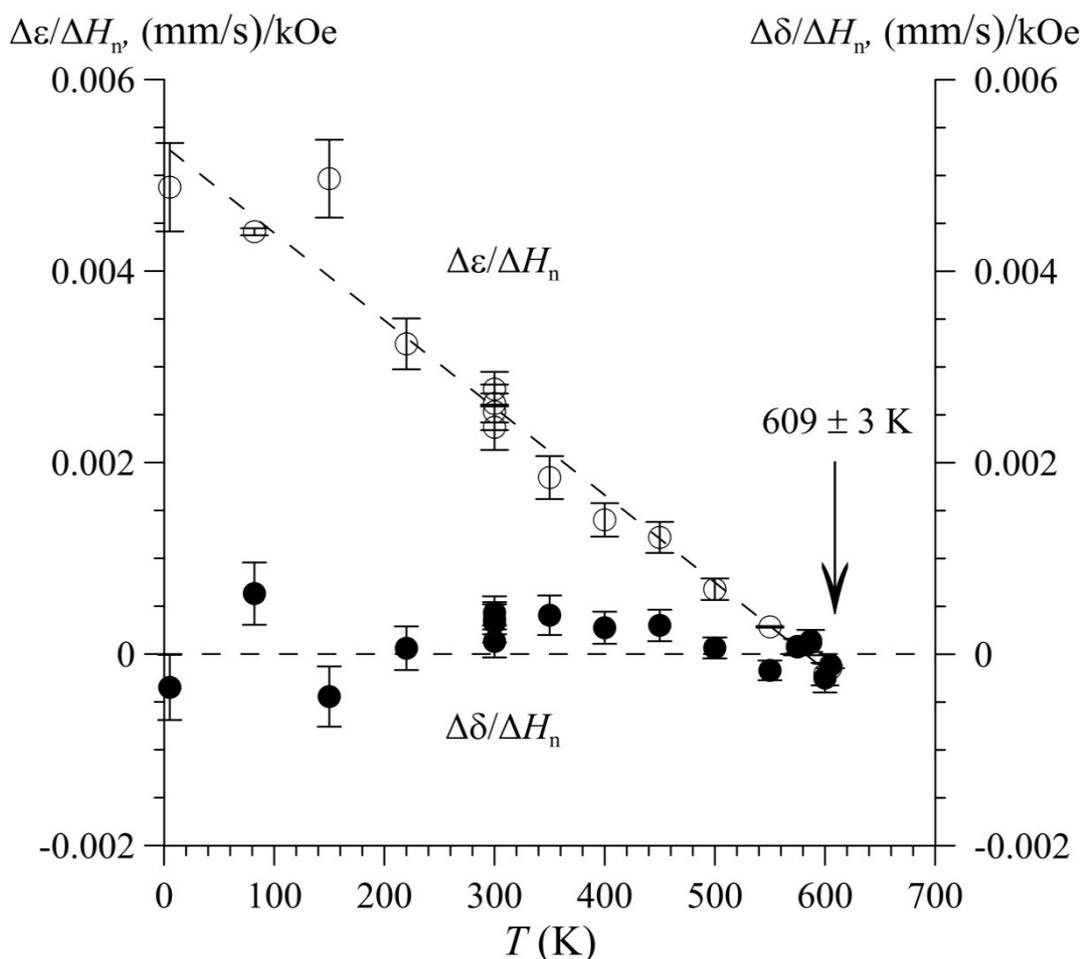


Рисунок 14. Температурные зависимости степени линейной корреляции сдвига мессбауэровской линии  $\Delta\delta/\Delta H_n$  и квадрупольного смещения  $\Delta\epsilon/\Delta H_n$  со сверхтонким магнитным полем

### 3.1.2. Анализ спектров в рамках модели пространственной спин-модулированной структуры

Мессбауэровские спектры феррита  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , полученные при температурах 5.2 – 550 К, обрабатывались согласно модели, описанной в пункте 2.3.2, в предположении о наличии трех парциальных спектров, соответствующих атомам железа, в ближайшем катионном окружении которых находится разное число  $m_{\text{Mn}} = 0, 1$  и 2 атомов Mn (см. рис. 15–17). Эти парциальные спектры соответствовали модели ангармонической спиновой модуляции циклоидного типа. Кроме этого учитывались два слабоинтенсивных парциальных спектра – квадрупольный дублет ~2–6% (как в п. 3.1.1) и зеемановский секстет ~2% ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

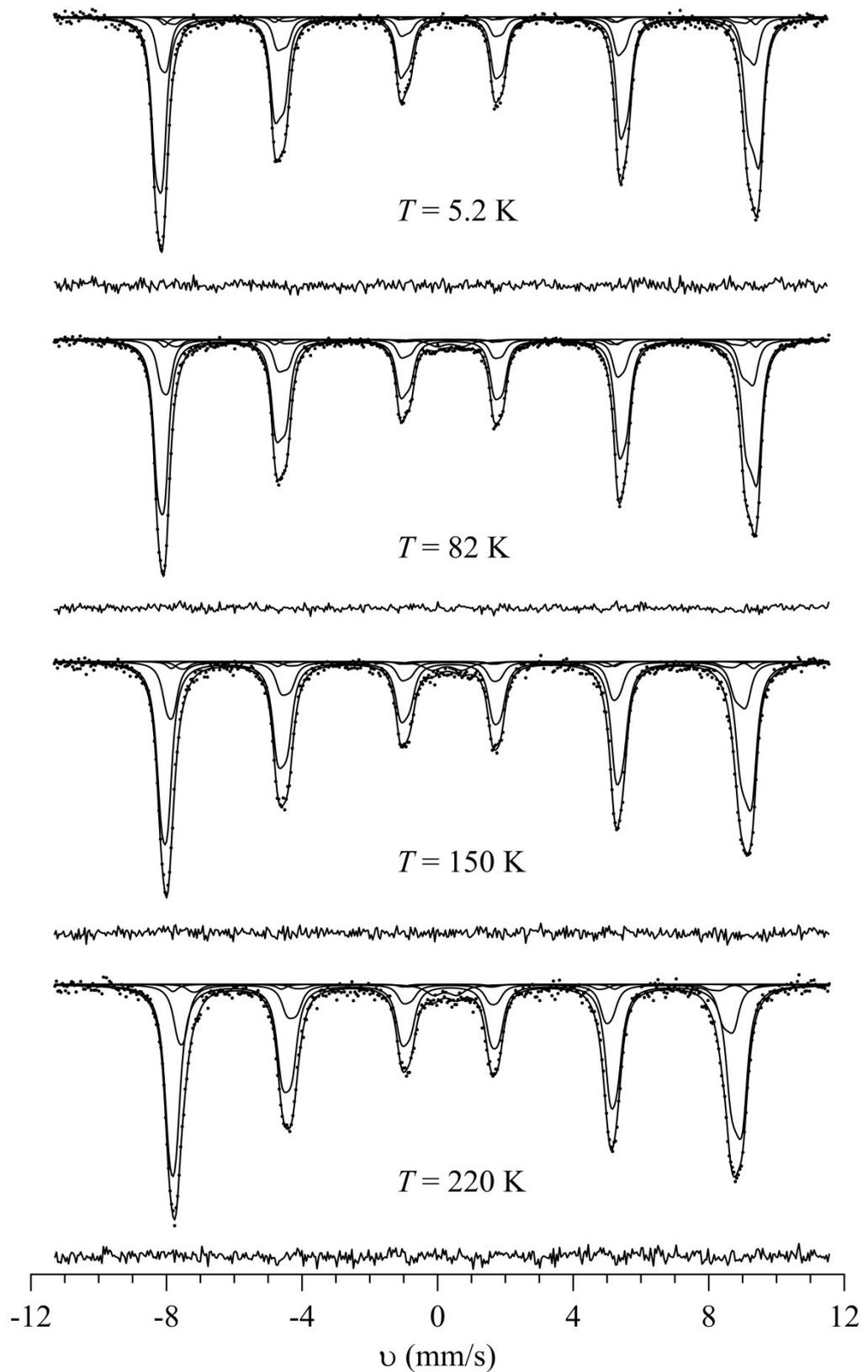


Рисунок 15. Результат расшифровки мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , полученных в диапазоне температур 5.2–220 К, в рамках модели ангармонической спиновой модуляции.



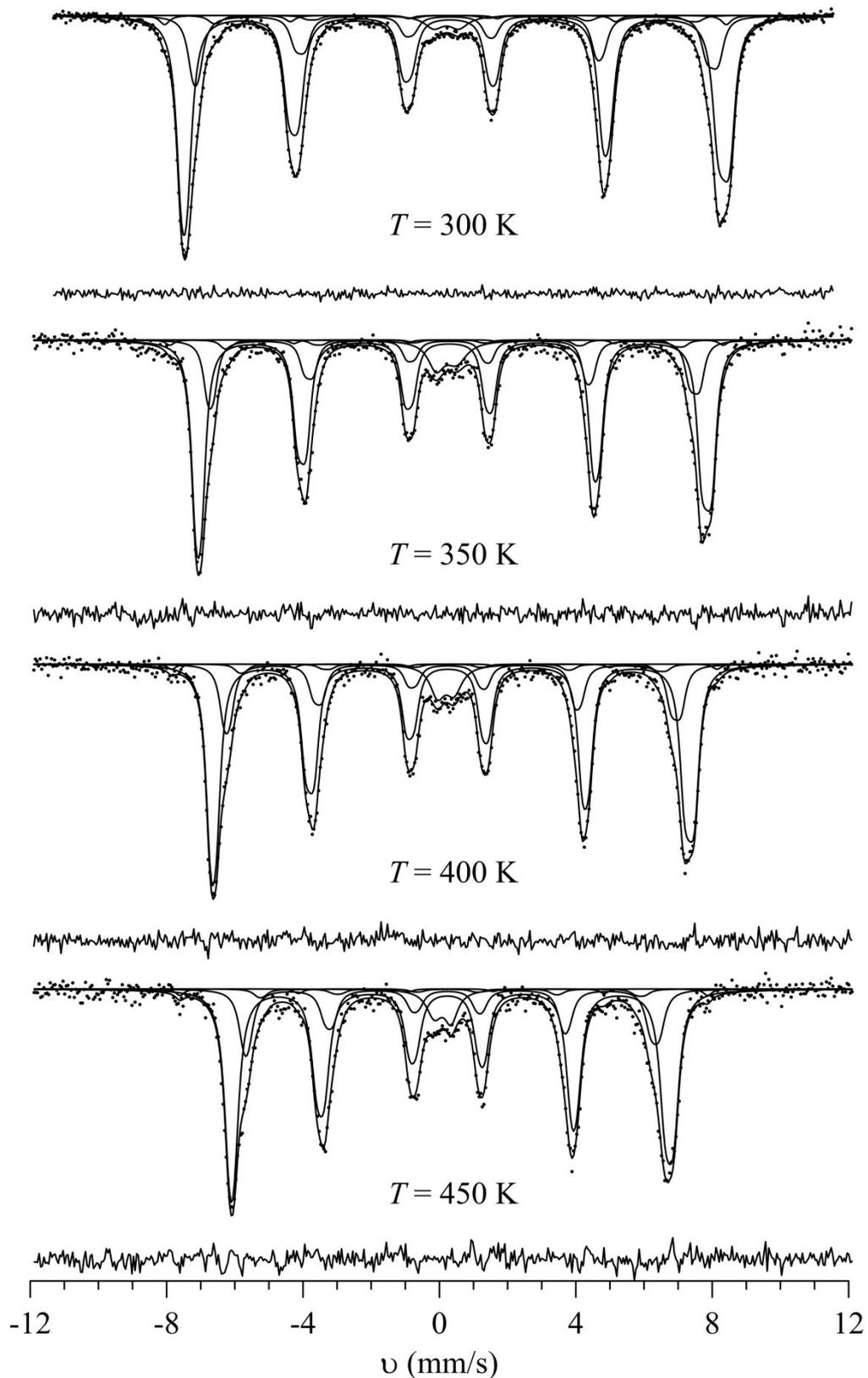


Рисунок 16. Результат расшифровки мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , полученных в диапазоне температур 300-450 К, в рамках модели ангармонической спиновой модуляции.

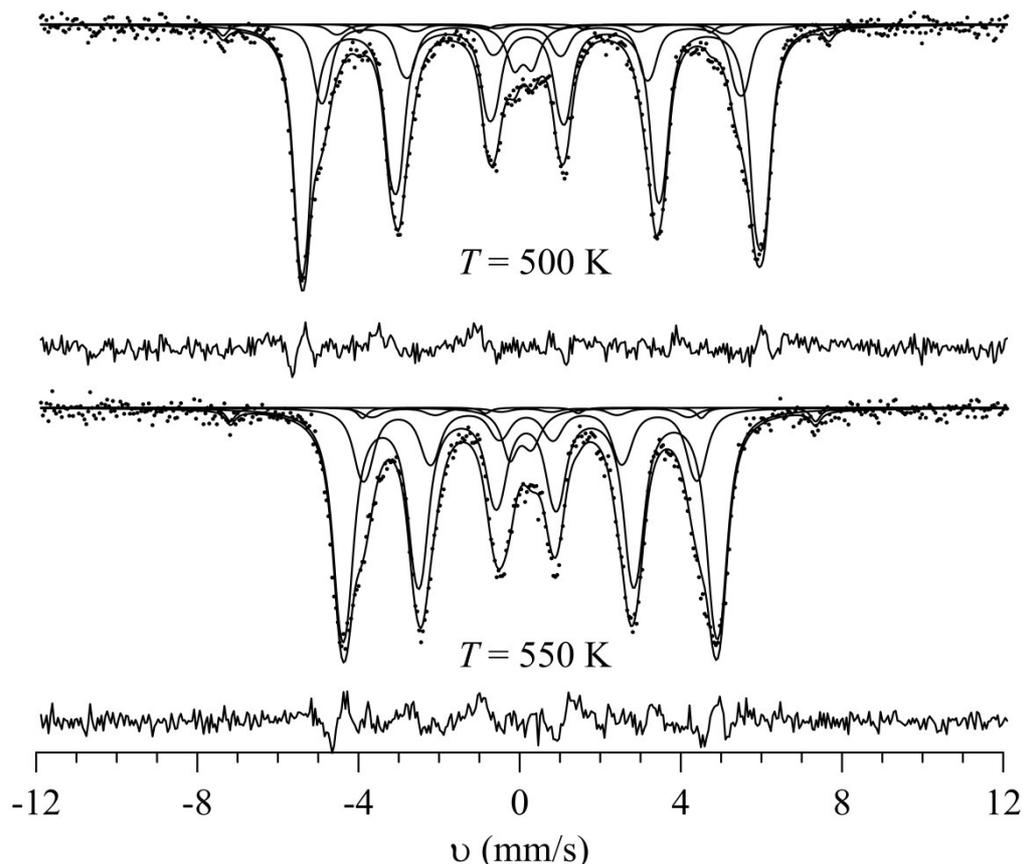


Рисунок 17. Результат расшифровки мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , полученных в диапазоне температур 500-550 К, в рамках модели ангармонической спиновой модуляции.

При температурах выше  $T = 550$  К начинают проявляться релаксационные эффекты (в частности возрастать вклад от квадрупольного дублета) из-за которых спектры неадекватно описываются в рамках выбранной модели (см. рис. 7–8). Выше температуры  $T = 612.5$  К спектры становятся спектрами парамагнитного типа – одиночными квадрупольными дублетами (рис. 8).

При модельной расшифровке мессбауэровского спектра при комнатной температуре были получены соотношения интенсивностей парциальных спектров  $I(m_{\text{Mn}})$  феррита  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  ( $x = 0.05$ ). Найденные значения хорошо согласуются с биномиальным распределением  $P_6(m_{\text{Mn}})$ :

$$P_6(m) = \frac{6!}{m!(6-m)!} x^m (1-x)^{6-m}, \quad (22)$$

представленным на рис. 18.

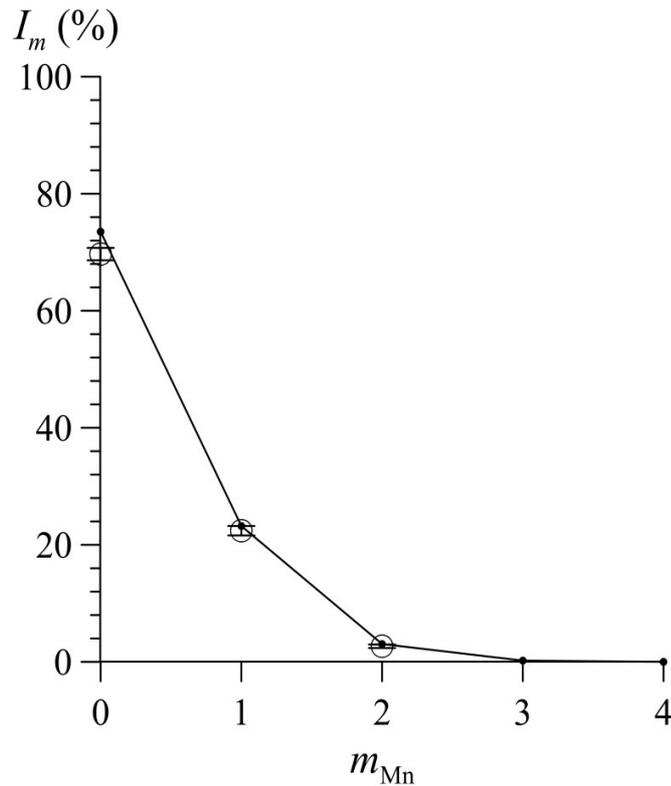


Рисунок 18. Зависимость относительной интенсивности парциального спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  от числа  $m_{\text{Mn}}$  атомов Mn в ближайшем катионном окружении атома Fe; точки, соединенные линиями, - биномиальное распределение  $P_6(m_{\text{Mn}})$ .

Это означает, что атомы примеси распределены по позициям атомов железа в структуре висмутового феррита случайным образом. Поэтому для спектров с плохим разрешением эти соотношения фиксировались в соответствии с биномиальным распределением  $P_6(m_{\text{Mn}})$ :

$$I(m_{\text{Mn}} = 0) : I(m_{\text{Mn}} = 1) : I(m_{\text{Mn}} = 2) = 0.735 : 0.232 : 0.031 .$$

Полученные значения сдвига мессбауэровской линии  $\delta \cong 0.39$  мм/с и квадрупольного смещения компонент спектра  $\varepsilon \cong 0.24$  мм/с для спектра исследованного феррита, полученного при  $T = 300$  К, соответствуют катионам железа  $\text{Fe}^{3+}$ , находящимся в высокоспиновом состоянии в октаэдрическом кислородном окружении (см. рис. 19).



Полученные в результате модельной расшифровки температурные зависимости изотропного вклада  $H_{is}$  в сверхтонкое магнитное поле  $H_n$  для соответствующих атомов железа, в ближайшем окружении которых находится разное число атомов Mn, представлены на рис. 20. Как видно на рисунке, в зависимости от катионного окружения изотропные вклады  $H_{is}$  отличаются и уменьшаются с повышением температуры.

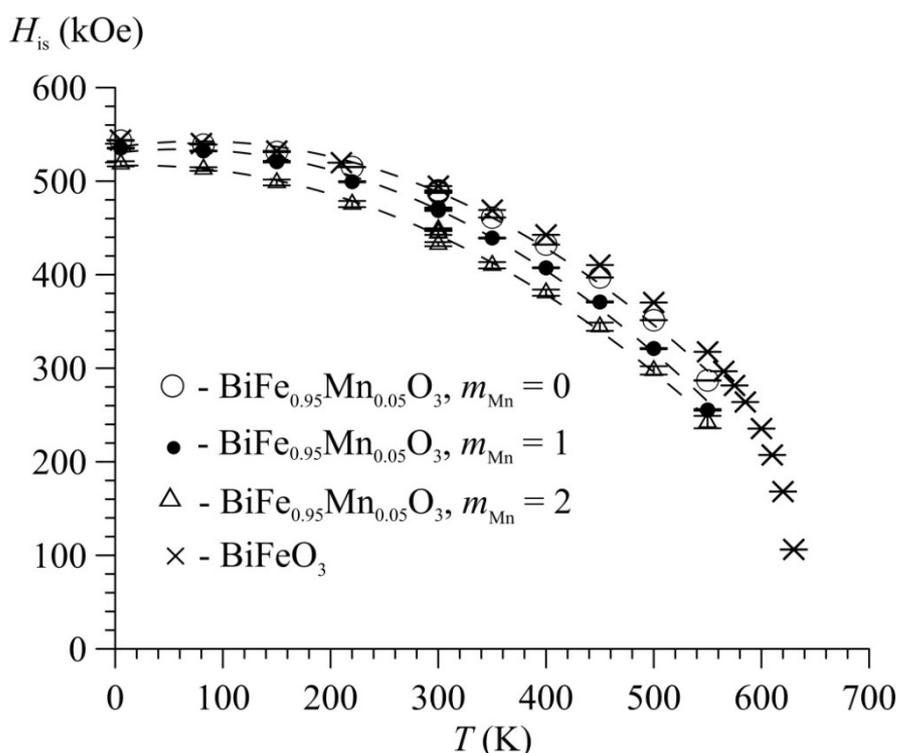


Рисунок 20. Температурные зависимости изотропных  $H_{is}$  вкладов в сверхтонкие магнитные поля на ядрах  $^{57}Fe$  в  $Bi^{57}Fe_{0.10}Fe_{0.85}Mn_{0.05}O_3$  с различным катионным окружением и в  $BiFeO_3$ , полученные при расшифровке в рамках модели ПСМС

На рис. 21 представлена зависимость изотропного вклада от числа атомов Mn в ближайшей катионной координационной сфере атома Fe при температурах 5.2 и 300 К. Как видно на рисунке, вид зависимости является линейным. В результате обработки этих зависимостей методом наименьших квадратов было получено, что при замещении одного атома Fe на атом Mn в ближайшем окружении атома Fe изотропный вклад  $H_{is}$  в сверхтонкое

магнитное поле уменьшается на  $20.2 \pm 1.4$  кЭ при 300 К и на  $8.7 \pm 1.5$  кЭ при 5.2 К.

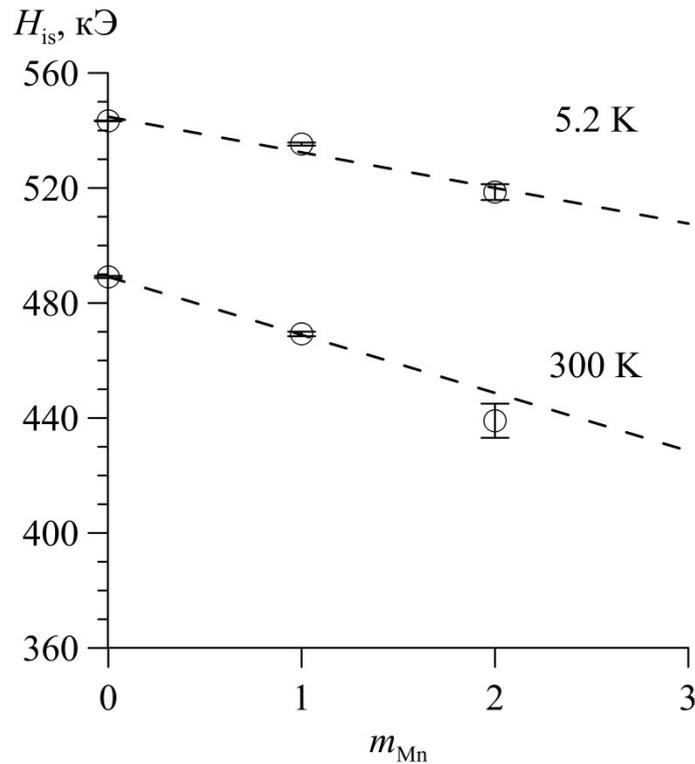


Рисунок 21. Изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  в зависимости от числа атомов Mn в ближайшей катионной координационной сфере атома Fe при 5.2 и 300 К.

Полученные значения изотропного вклада  $H_{\text{is}}$  в сверхтонкое магнитное поле  $H_n$  для атомов железа, в ближайшем окружении которых не находятся атомы Mn (при  $m_{\text{Mn}} = 0$ ), при повышении температуры близки к значениям сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  в  $\text{BiFeO}_3$  [17, 18] (рис. 20). В результате обработки температурной зависимости  $H_{\text{is}}(T; m_{\text{Mn}} = 0)$  (см. рис. 22) в соответствии с теорией подобия [28] (см. в п. 3.1.1 формулу (16)) в интервале температур 300 - 650 К ( $T_{\text{min}}/T_{\text{N}} = 0.58$ ) получены значения температуры Нееля  $T_{\text{N}} = 607.3 \pm 3.6$  К, критического параметра  $\beta = 0.317 \pm 0.008$  К и сверхтонкого магнитного поля  $H_0D = 607.9 \pm 2.4$  кЭ. Найденное значение температуры магнитного фазового перехода совпадает со значением  $T_{\text{N}} = 607.8 \pm 0.8$  К, полученным в результате обработки зависимости  $\bar{H}_{p(H_n)}(T)$  (см. п. 3.1.1). Как видно на рис. 22, в области низких температур

( $T < 300$  K) экспериментально полученная зависимость  $H_{is}(T; m_{Mn} = 0)$  не описывается в рамках теории подобия.

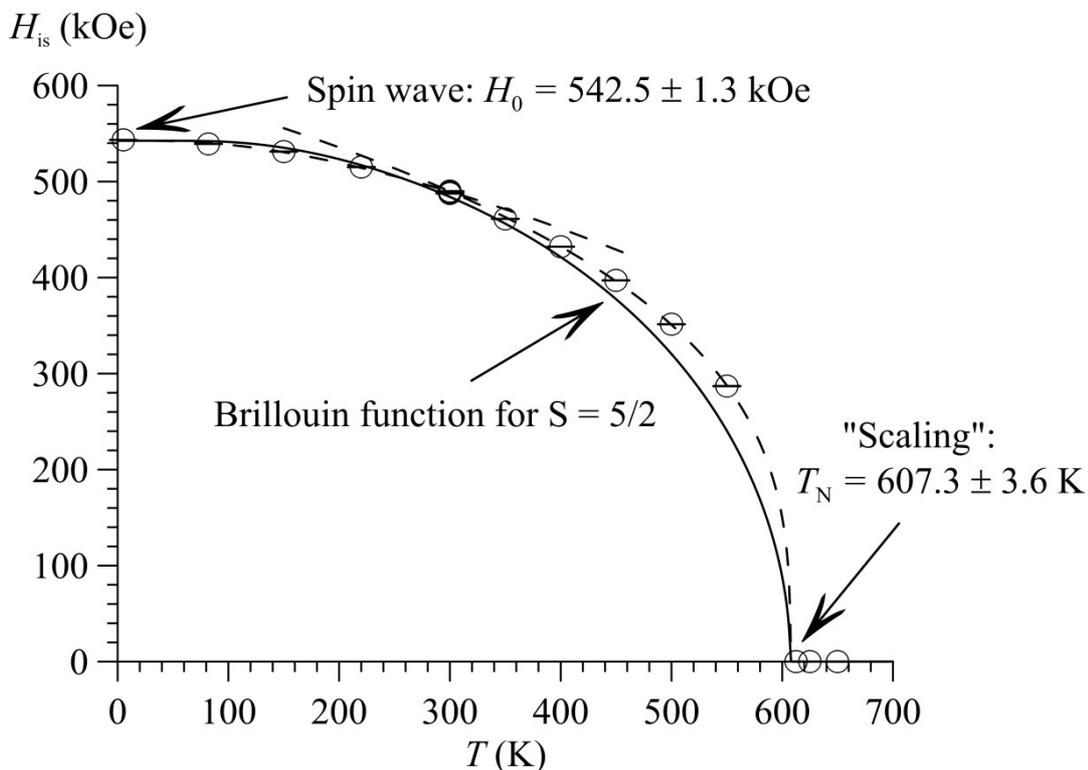


Рисунок 22. Результат обработки температурной зависимости изотропного  $H_{is}$  вклада в сверхтонкое магнитное поле, полученного при расшифровке в рамках модели ПСМС, в трех моделях.

В соответствии с теорией спиновых волн [29] (см. в п. 3.1.1 формулу (17)) в интервале температур  $0 \div 300$  K были получены значения сверхтонкого магнитного поля  $H_0 = 542.5 \pm 1.3$  кЭ и параметров  $A = 0.45 \pm 0.06$  и  $D = 140 \pm 50$  K. Полученное значение магнитного поля  $H_0$  при температуре  $\sim 0$  K, близко к среднему значению поля  $540.1 \pm 0.8$  кЭ, полученному при восстановлении распределения сверхтонкого магнитного поля, а значения параметров  $A$  и  $D$  с учетом погрешностей совпадают.

Температурная зависимость изотропного вклада  $H_{is}$  в сверхтонкое магнитное поле во всем интервале температур была обработана в рамках молекулярного поля Вейса [30] (см. в п. 3.1.1 формулу (18)). Как видно на рис. 22, в области низких температур теоретическая зависимость хорошо

описывает экспериментальные данные, а в области высоких температур экспериментальные точки лежат выше теоретической кривой, как и в случае анализа среднего значения сверхтонкого магнитного поля (см. рис. 10). Такое отклонение экспериментальных данных от теоретической зависимости может быть вызвано наличием в образце сильной спонтанной магнитострикцией.

Анизотропный вклад  $H_{an}$  в сверхтонкое поле  $H_n$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , как и в  $\text{BiFeO}_3$  [17, 18], с повышением температуры в интервале температур  $5\div 300$  К несколько возрастает – с  $\sim 3$  кЭ до  $\sim 4$  кЭ, а в интервале температур  $300\div 600$  К – уменьшается и стремится к нулю при температуре  $\sim 575$  К (рис. 23).

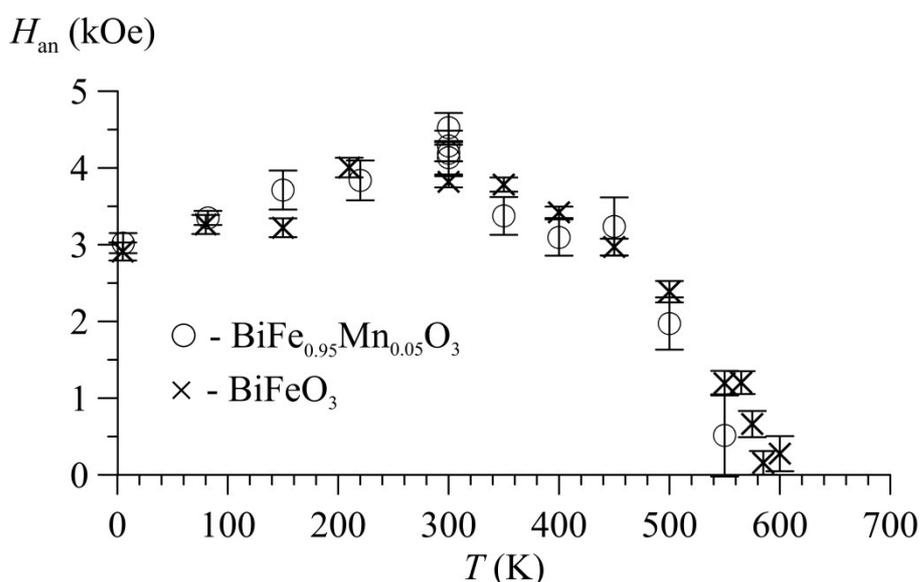


Рисунок 23. Температурные зависимости анизотропного  $H_{an}$  вклада в сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{BiFeO}_3$ , полученные при расшифровке в рамках модели ПСМС

Для исследованного феррита  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  температурная зависимость сдвига мессбауэровской линии  $\delta$  уменьшается с повышением температуры в соответствии с изменением температурного сдвига мессбауэровского спектра (рис. 24). Как видно на рисунке, замещение атомов Fe на атомы Mn в феррите висмута не приводит к заметному изменению сдвига  $\delta$  мессбауэровского спектра.

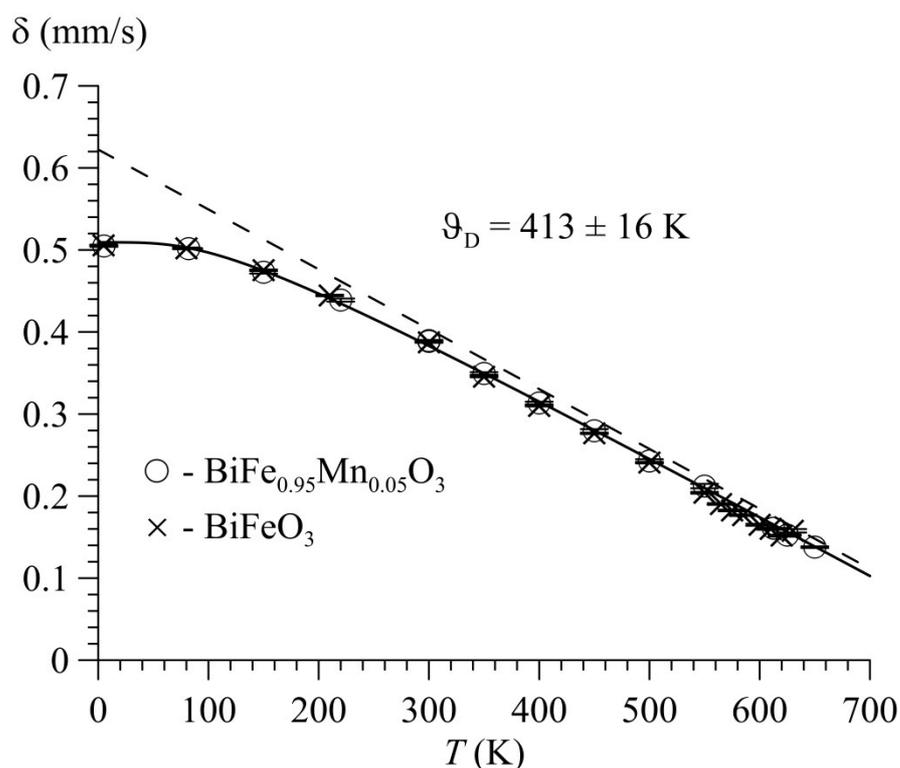


Рисунок 24. Температурные зависимости сдвига  $\delta$  мессбауэровской линии для ядер  $^{57}\text{Fe}$  в обогащенном образце  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  и в  $\text{BiFeO}_3$ , полученные при расшифровке в рамках модели ПСМС; сплошная линия – температурная зависимость сдвига  $\delta$  в дебаевском приближении при  $\vartheta_D = 413 \text{ K}$ , штриховая линия – классический предел

В результате обработки температурной зависимости экспериментально полученного сдвига мессбауэровской линии  $\delta(T)$  была рассчитана температура Дебая –  $\vartheta_D = 413 \pm 16 \text{ K}$ , которая с учетом погрешности хорошо согласуется со значением  $\vartheta_D = 430 \pm 12 \text{ K}$ , найденным для температурной зависимости среднего значения сдвига в результате восстановления распределений сверхтонкого магнитного поля (см. п. 3.1.1).

Замещение атомов Fe на атомы Mn также не приводит к значимому изменению квадрупольного смещения (рис. 25). С увеличением температуры, как и в  $\text{BiFeO}_3$  [17, 18], наблюдается слабое уменьшение квадрупольного смещения, вызванное, по-видимому, увеличением расстояний между атомами с увеличением температуры.

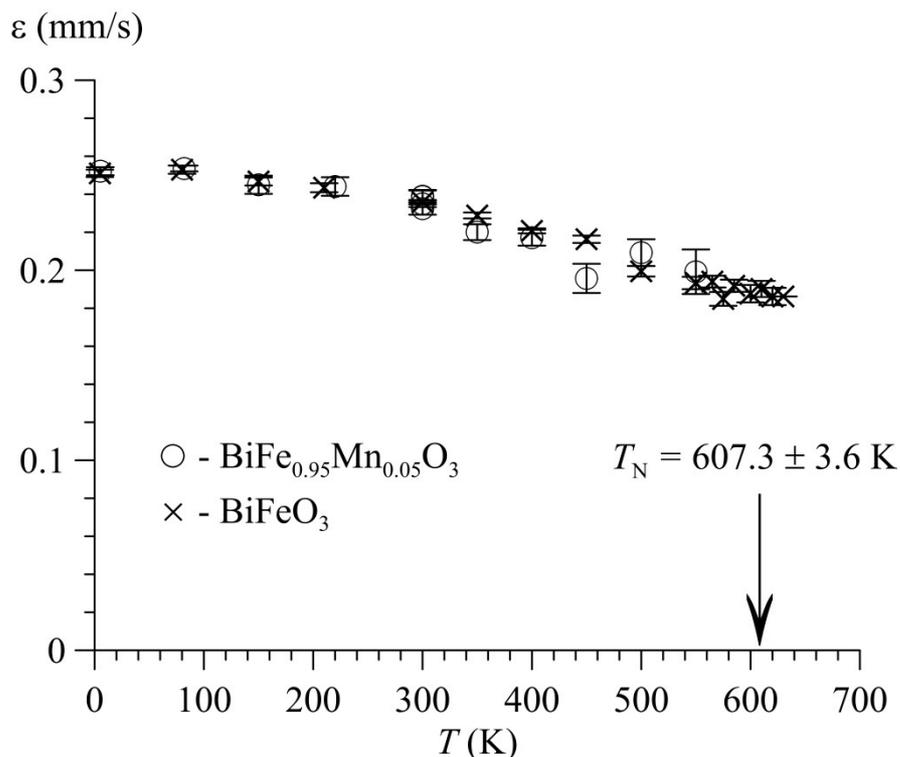


Рисунок 25. Температурные зависимости квадрупольного смещения  $\varepsilon$  компонент мессбауэровского спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в образце  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  и в  $\text{BiFeO}_3$ , полученные при модельной расшифровке в рамках модели ПСМС

В результате обработки температурной зависимости интенсивности  $I_n$  (см. рис. 26) мессбауэровского спектра в дебаевском приближении (см. п. 3.1.1), согласно формулам (20-22), была найдена температура Дебая –  $\vartheta_D = 380 \pm 8 \text{ K}$  (см. рис. 27), которая с учетом погрешности не противоречит значению  $\vartheta_D = 367 \pm 12 \text{ K}$ , найденному в результате обработки зависимости  $I_n(T)$ , полученной при восстановлении распределений сверхтонкого магнитного поля (см. п. 3.1.1).

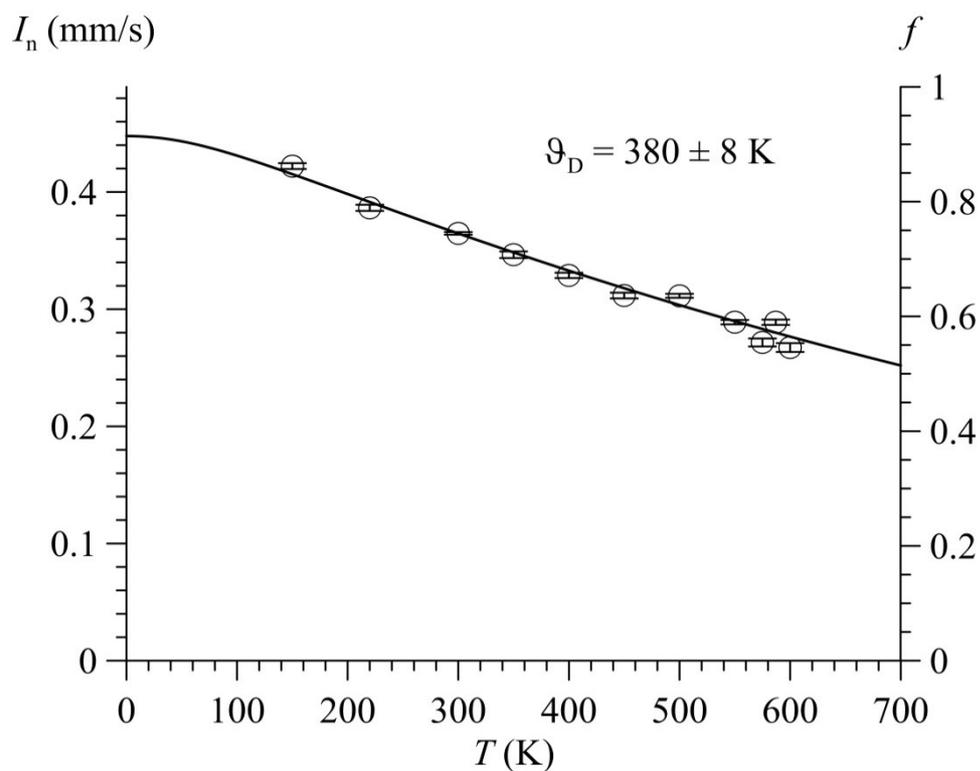


Рисунок 26. Температурные зависимости интенсивности мессбауэровского спектра и вероятности эффекта Мессбауэра, полученные при расшифровке в рамках модели ПСМС.

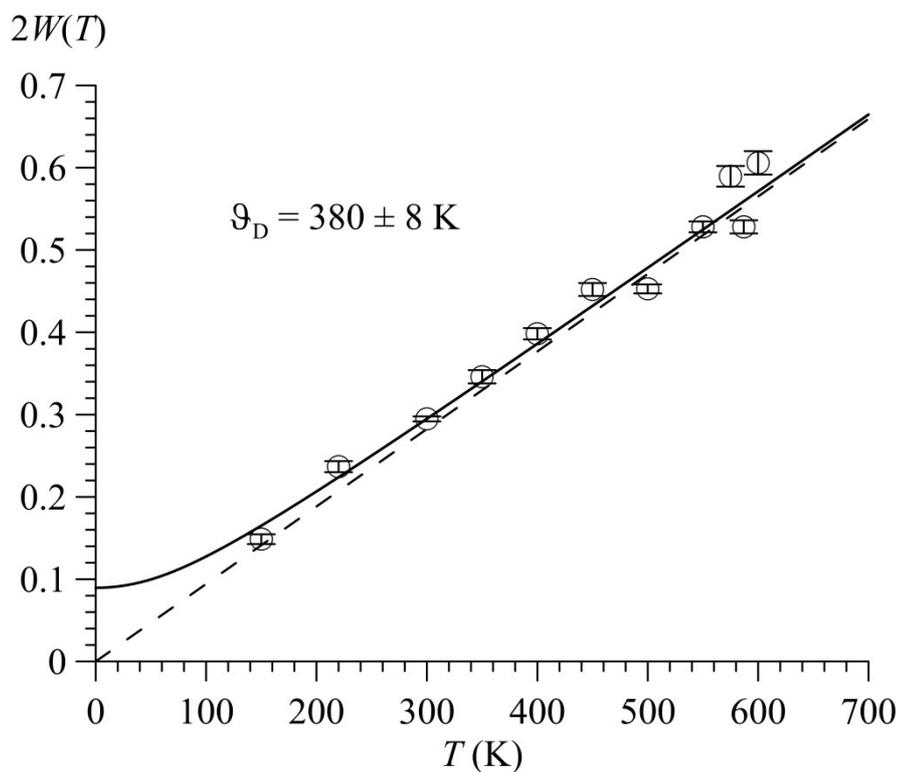


Рисунок 27. Температурная зависимость показателя экспоненты  $2W$ , описанная в дебаевском приближении (см. (22) в п. 3.1.1) при  $\vartheta_D = 380$  К

На рис. 28 представлена температурная зависимость параметра ангармонизма  $m$  пространственной спиновой модуляции в исследованном образце  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , полученная в результате модельной расшифровки. На этом же рисунке приведены данные для чистого феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$ , взятые из работы [18]. Как видно на рисунке, при замещении атомов Fe на атомы Mn в структуре  $\text{BiFeO}_3$  параметр ангармонизма  $m$  спиновой волны увеличивается (на  $\sim 0,3$  при 5.2 К). При этом с повышением температуры параметр ангармонизма  $m$  в замещенном феррите висмута уменьшается, стремясь к нулю при  $\sim 350$  К. Причина такого поведения параметра ангармонизма  $m$  обусловлена, по-видимому, поведением константы одноосной магнитной анизотропии  $K_u$ , поскольку параметр  $m$  связан с константой анизотропии соотношением:

$$m = \frac{|K_u|}{E},$$

где  $E$  – обменная энергия [8].

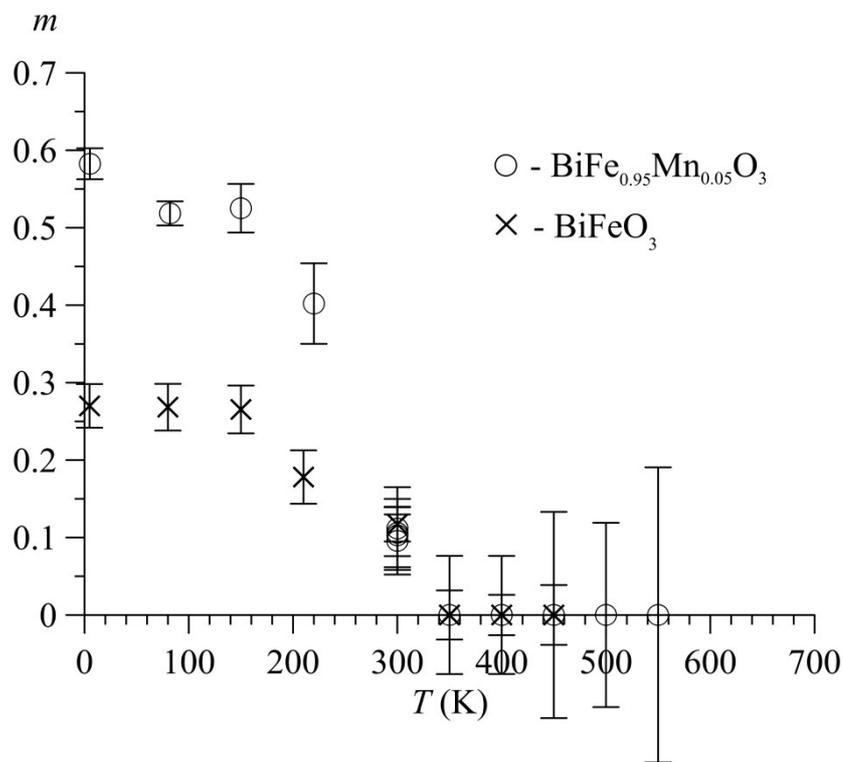


Рисунок 28. Температурные зависимости параметра ангармонизма  $m$  пространственной спиновой модуляции в обогащенном образце  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  и в  $\text{BiFeO}_3$ .

### 3.2. Результат исследования небогатенного образца феррита



Для повышения надежности основных результатов мессбауэровских исследований пространственной спин-модулированной структуры, а также сверхтонких электрических и магнитных взаимодействий ядер  $^{57}\text{Fe}$ , полученных на обогащенном образце  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , нами были проведены дополнительные мессбауэровские исследования на небогатенном образце феррита того же химического состава  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , отличающимся условиями и местом проведения синтеза (см. п. 2.1).

Полученные мессбауэровские спектры в интервале температур от 5.2 К до 300 К (см. рис. 29–30) расшифровывались в рамках той же модели ПСМС (п. 2.3.2), что и обогащенный образец.

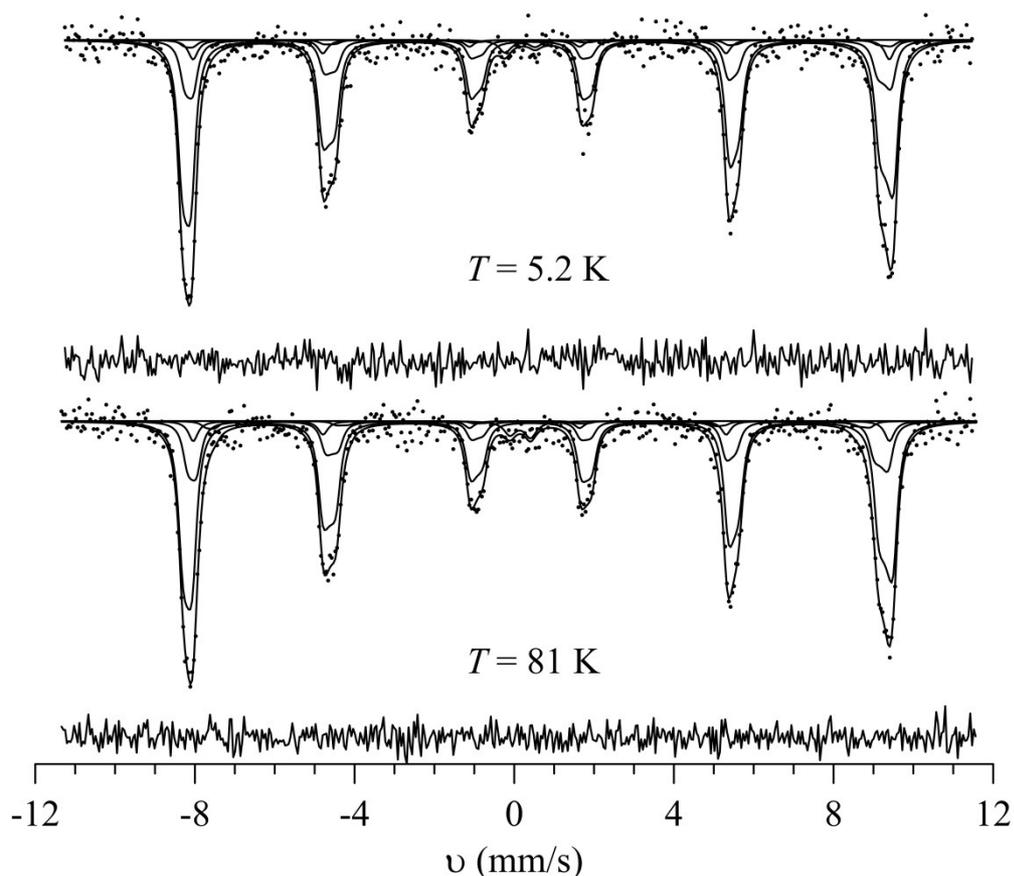


Рисунок 29. Результат расшифровки мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , полученных в диапазоне температур 5.2-81 К, в рамках модели ангармонической спиновой модуляции.

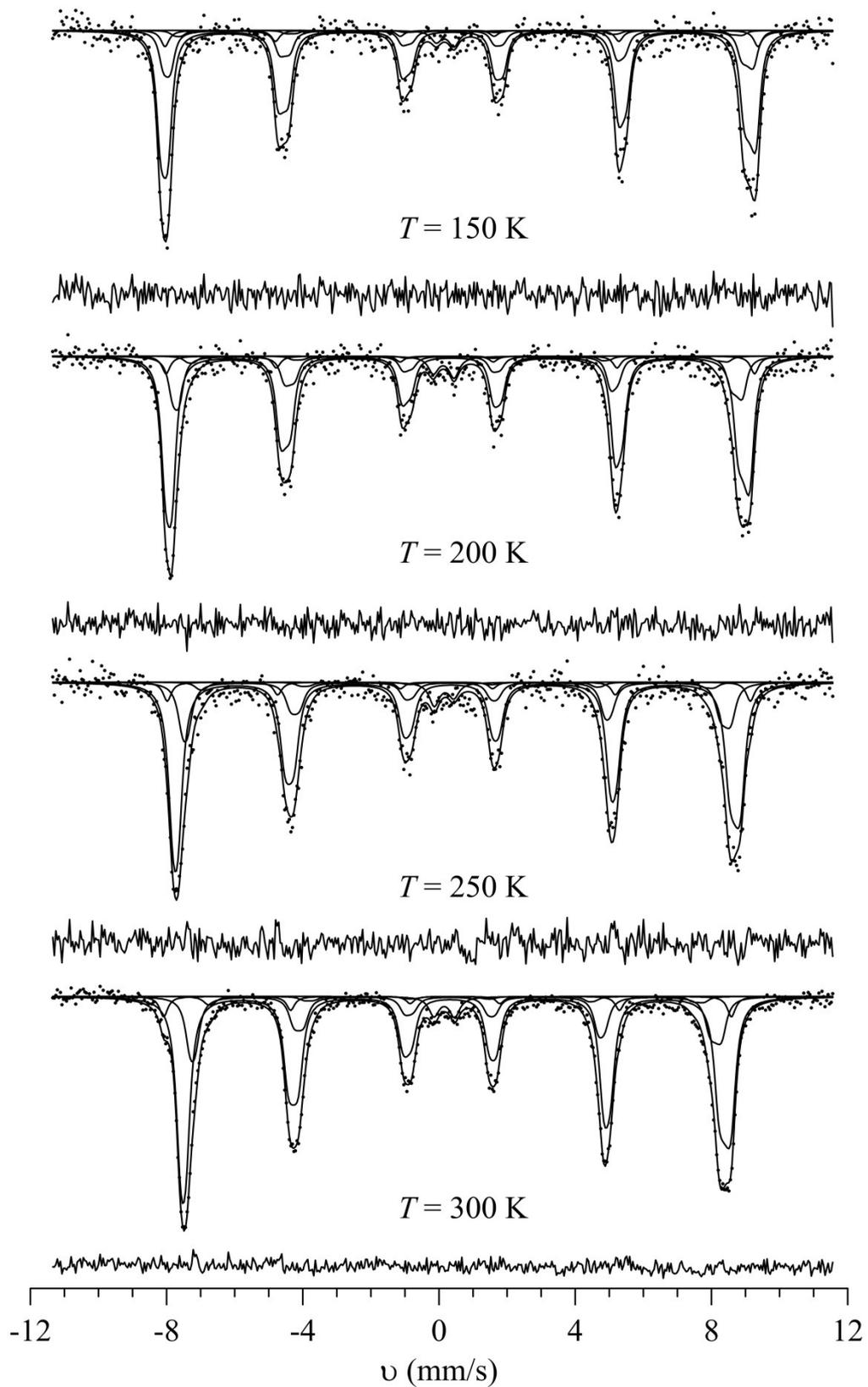


Рисунок 30. Результат расшифровки мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , полученных в диапазоне температур 150-300 К, в рамках модели ангармонической спиновой модуляции.

Как и в случае анализа спектров обогащенного образца  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  (см. рис. 15–17), были получены температурные зависимости изотропного вклада  $H_{\text{is}}$  в сверхтонкое магнитное  $H_{\text{n}}$  (рис. 31). В исследованной области температур (5.2–300 К) характер поведения зависимостей  $H_{\text{is}}(T)$  сохраняется (сравни рис. 31 с рис. 20).

Так же, как и в случае обогащенного образца (см. рис. 21), при замещении одного атома Fe на атом Mn в ближайшем окружении атома Fe в небогащенном образце изотропный вклад  $H_{\text{is}}$  в сверхтонкое магнитное поле линейно уменьшается. При этом изменение вклада  $H_{\text{is}}$  оказалось равным:  $\Delta H_{\text{is}} = -17.7 \pm 2.4$  кЭ при 300 К и на  $\Delta H_{\text{is}} = -4.7 \pm 1.5$  кЭ при 5.2 К (рис. 32). Обратим внимание на то, что при более высокой температуре изменение изотропного вклада увеличивается в обоих случаях.

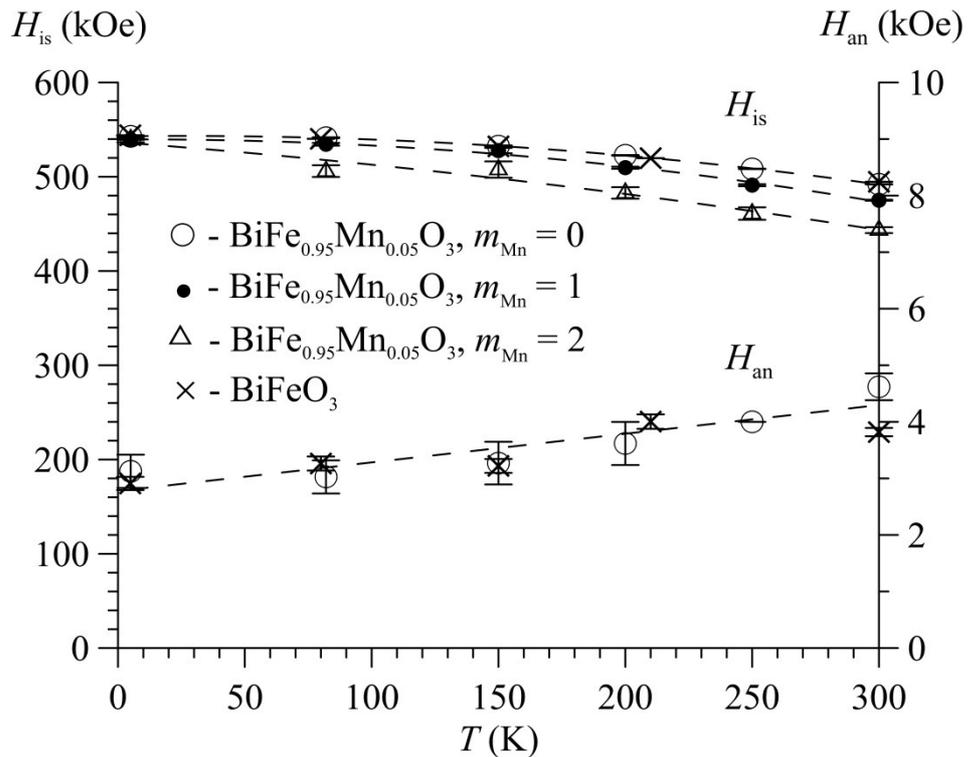


Рисунок 31. Температурные зависимости анизотропного вклада  $H_{\text{an}}$  и изотропных  $H_{\text{is}}$  вкладов в сверхтонкие магнитные поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  с различным катионным окружением и в  $\text{BiFeO}_3$ , полученные при расшифровке в рамках модели ПСМС.

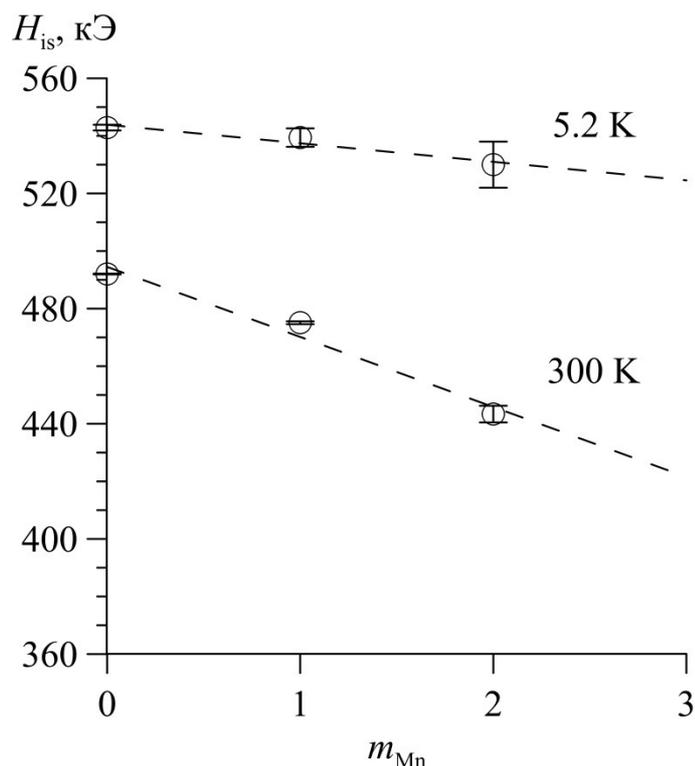


Рисунок 32. Изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  в зависимости от числа атомов Mn в ближайшей катионной координационной сфере атома Fe при 5.2 и 300 К.

Анизотропный вклад  $H_{\text{ан}}$  в сверхтонкое поле  $H_{\text{н}}$  в исследованной области температур (5.2-300 К) в необогащенном образце  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , как и в случае обогащенного образца, не изменяется при замещении атомов Fe на атомы Mn (сравни рис. 31 с рис. 23). С повышением температуры в этом интервале температур анизотропный вклад также несколько возрастает – с ~3 кЭ до ~4 кЭ (рис. 31).

Температурные зависимости сдвига мессбауэровской линии  $\delta$  и квадрупольного смещения  $\epsilon$  для необогащенного образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  оказались практически такими же, как и для обогащенного образца  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  и чистого феррита  $\text{BiFeO}_3$  (сравни рис. 33 с рис. 24 и 25).

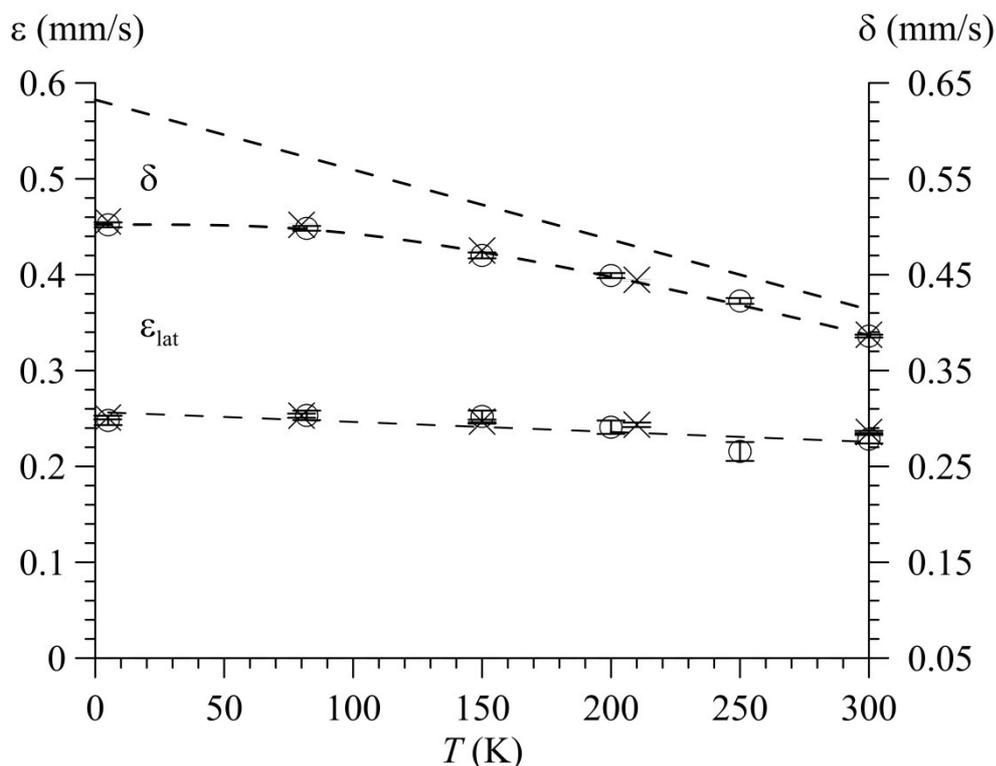


Рисунок 33. Температурные зависимости сдвига  $\delta$  и квадрупольного смещения  $\epsilon$  компонент мессбауэровского спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в образце  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  и в  $\text{BiFeO}_3$ , полученные при расшифровке в рамках модели ПСМС.

Полученный в результате модельной расшифровки параметр ангармонизма  $m$  пространственной спиновой модуляции для необогащенного образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  в сравнении с данными для чистого  $\text{BiFeO}_3$  представлен на рис. 34. Как видим, и в этом случае замещение атомов Fe на атомы примеси в структуре  $\text{BiFeO}_3$  увеличивает параметр ангармонизма  $m$  (при  $T = 5$  К на  $\sim 0.3$ ). При этом характер температурной зависимости  $m(T)$  в исследованном интервале температур остается тем же – с повышением температуры параметр ангармонизма  $m$  уменьшается.

Таким образом, все основные результаты исследований, полученных на обогащенном и необогащенном образцах замещенного феррита висмута в области температур 5.2-300 К, качественно и количественно совпадают.

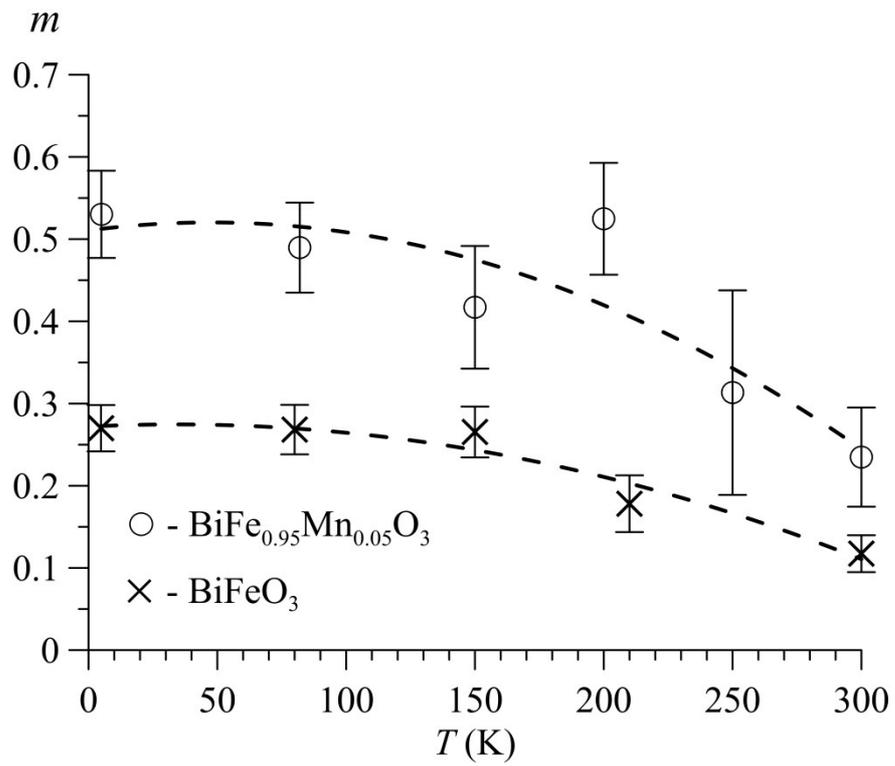


Рисунок 34. Температурные зависимости параметра ангармонизма  $m$  пространственной спиновой модуляции в необогащенном образце  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{BiFeO}_3$ .

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  исследовано влияние замещения атомов Fe атомами Mn на пространственную спин-модулированную структуру, а также сверхтонкие электрические и магнитные взаимодействия в мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$ . На основании проведенных исследований образцов феррита  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  в широкой области температур, включающей температуру магнитного фазового перехода, можно сформулировать следующие основные результаты и выводы.

1. Зафиксировано появление в структуре допированного феррита позиций атомов железа, в первой катионной координационной сфере которых расположены один и два примесных атома Mn.

2. Показано, что примесные атомы Mn распределены по позициям атомов Fe в структуре  $\text{BiFeO}_3$  случайным образом.

3. Установлено, что в  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  образуется ангармонически модулированная спиновая структура циклоидного типа, в которой участвуют атомы железа с различным катионным окружением.

4. Обнаружено, что при замещении атомов Fe на атомы Mn в структуре  $\text{BiFeO}_3$  параметр ангармонизма спиновой модуляции заметно увеличивается (на  $\sim 0,3$  при 5.2 К). При этом с повышением температуры параметр ангармонизма в замещенном феррите висмута уменьшается, стремясь к нулю при температуре  $\sim 350$  К.

5. Установлено, что замещение атома Fe на атом Mn в ближайшем катионном окружении атома Fe приводит к уменьшению изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле (на  $\sim 20$  кЭ при 300 К и на  $\sim 7$  кЭ при 5.2 К), при этом не приводит к заметному изменению анизотропного вклада, квадрупольного смещения и сдвига мессбауэровской линии.

6. В результате анализа температурной зависимости среднего значения и изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле определена температура магнитного фазового перехода  $T_N = 607.8 \pm 0.8$  К.

7. Рассчитана температура Дебая для колебательного спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  из температурных зависимостей сдвига мессбауэровской линии ( $\vartheta_D = 420 \pm 10 \text{ K}$ ) и интенсивности мессбауэровского спектра ( $\vartheta_D = 376 \pm 7 \text{ K}$ ).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пятаков А.П., Звездин А.К. // УФН. 2012. Т. 182. № 6. С. 593.
2. Seungkyu Han, Chul Sung Kim. Weak ferromagnetic behavior of BiFeO<sub>3</sub> at low temperature // J. Appl. Phys. 113, 17D921 (2013)
3. Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T., Steichele E. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. P. 4835–4846.
4. Sosnowska I., Schafer W., Kockelmann W., Andersen K.H., Troyanchuk I.O. Crystal structure and spiral magnetic ordering of BiFeO<sub>3</sub> doped with manganese. // Appl. Phys. A 74 [Suppl.], S1040–S1042 (2002).
5. V.F. Freitas, H.L.C. Grande, S.N. de Medeiros, I.A. Santos, L.F. Cotica, A.A. Coelho. Structural, microstructural and magnetic investigations in high-energy ball milled BiFeO<sub>3</sub> and Bi<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub> powders. // Journal of Alloys and Compounds 461 (2008) 48-52, doi:10.1016/j.jallcom.2007.07.069
6. Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T., Steichele E. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. // J. Phys. C: Solid State Phys. 15 (1982) 4835-4846А.П.
7. Sosnowska I., Zvezdin A.K. Origin of the long period magnetic ordering in BiFeO<sub>3</sub> // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 140-144 (1995) 167-168.
8. Tehranchi M.-M., Kubrakov, Zvezdin A.K. Spin-flop and incommensurate structures in magnetic ferroelectrics. // Ferroelectrics. 1997, Vol. 204, pp. 181-188.
9. A. Biran, P.A. Montano, U. Shimony. Mössbauer measurements of BiFeO<sub>3</sub> and BiFeO<sub>3</sub> – PbZrO<sub>3</sub> systems. // J. Phys. Chem. Solids 1971. Vol. 32, pp. 327-334.
10. Blaauw C. and van der Woude F. Magnetic and structural properties of BiFeO<sub>3</sub>. // J. Phys. C: Solid State Phys., Vol. 6, 1973
11. J. De Sitter, C. Dauwe, E. De Grave, A. Govaert. On the Mössbauer parameters in BiFeO<sub>3</sub>. // Solid State Communications, Vol. 18, pp. 645-646, 1976.

12. J. De Sitter, C. Dauwe, E. De Grave, A. Govaert and G. Robbrecht. On the magnetic properties of the basic compounds in the  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  system. // *Physica* 86-888 (1977) 919-920.
13. S. Han and C.S. Kim. Weak ferromagnetic behavior of  $\text{BiFeO}_3$  at low temperature. // *Journal of Applied Physics* 113, 17D921 (2013).
14. A. Palewicz, T. Szumiata, R. Przeniosło, I. Sosnowska, I. Margiolaki. Search for new modulations in the  $\text{BiFeO}_3$  structure: SR diffraction and Mössbauer studies. // *Solid State Communications* 140 (2006) 359–363.
15. В.С. Покатилов, А.С. Сигов, А.О. Коновалова. Исследование мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  методом ядерного магнитного резонанса и эффекта мёссбауэра на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . // *Известия РАН. Серия физическая*, 2010, том 74, № 3, с. 386–390.
16. Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С., Мацнев М.Е., Губайдулина Т.В. Диагностика пространственной спин-модулированной структуры методами ядерного магнитного резонанса и мессбауэровской спектроскопии. // *Письма в ЖЭТФ*, том 100, вып. 7, с. 518 – 524 (2014).
17. Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С., Мацнев М.Е., Губайдулина Т.В. Температурные исследования пространственной спин-модулированной структуры мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  методами мессбауэровской спектроскопии. // *Изв. РАН. Серия физическая* (2015) т.79, № 6, с. 775–778.
18. Rusakov V., Pokatilov V., Sigov A., Matsnev M., and Gubaidulina T.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer Study of Spatial Spin-Modulated Structure in  $\text{BiFeO}_3$ . // *Journal of Materials Science and Engineering B*. 2014. 4 (10) 302-309.
19. J. Landers, S. Salamon, M. Escobar Castillo, D.C. Lupascu, H. Wende. Mössbauer study of temperature-dependent cycloidal ordering in  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles. // *Nano letters* (2014); [dx.doi.org/10.1021/nl5031375](https://doi.org/10.1021/nl5031375)
20. I.A. Santos, L.F. Cotica, S.N. de Medeiros, A. Paesano Jr., A.A. Coelho, S. Gama, M.Z. Venet, D. Garcia, J.A. Eiras. Structural, microstructural and magnetic properties of the high-energy ball milled  $\text{BiFeO}_3$  and

- $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  ferroelectromagnetic compounds. // *Ferroelectrics*, 338:1, 233-239, 2006, DOI: 10.1080/00150190600740333
21. Manoj Kumar, K.L. Yadav. Rapid liquid phase sintered Mn doped Bi Fe O 3 ceramics with enhanced polarization and weak magnetization. // *Applied physics letters* 91, 242901 (2007), DOI: 10.1063/1.2816118
22. Alexei A. Belik, Artem M. Abakumov, Alexander A. Tsirlin, Joke Hadermann, Jungeun Kim, Gustaaf Van Tendeloo, and Eiji Takayama-Muromachi. Structure and Magnetic Properties of  $\text{BiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$  Perovskite Prepared at Ambient and High Pressure. // *Chem. Mater.* 2011, 23, 4505–4514. [dx.doi.org/10.1021/cm201774y](https://doi.org/10.1021/cm201774y)
23. Покатилов В.С., Сигов А.С. Исследование мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  методом ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . // *ЖЭТФ*. 2010. Т. 137. Вып. 3. С. 498-504.
24. Русаков В.С. Основы мессбауэровской спектроскопии / Учебное пособие. – М.: Физический факультет МГУ, 2011. 292с.
25. Matsnev M.E., Rusakov V.S. SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting. // *AIP Conf. Proc.*, 1489, 178-185 (2012).
26. Matsnev M.E., Rusakov V.S. Study of spatial spin-modulated structures by Mössbauer spectroscopy using SpectrRelax. // *AIP Conference Proceedings* 1622, 40-49 (2014).
27. Rusakov V.S., Pokatilov V.S., Sigov A.S., Matsnev M.E., Gubaidulina T.V. Temperature study of spatial spin-modulated structure by means of mössbauer spectroscopy. // 17-th International meeting "Order, Disorder and Properties of Oxides" (2014). Rostov-on-Don – Yuzhny, Russia. Proceedings of the International meeting, issue 17, volume I, 254-257.
28. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. - М.: Мир. 1973. 425 с.
29. Ахиезер А.И., Барьяхтар В.Г., Каганов М.И. Спиновые волны в ферромагнетиках и антиферромагнетиках I. *Успехи физических наук*, 1960, т. LXXI, вып. 4.

30. Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. Изд-во "Мир", М. 1968 г. 271с.
31. Sobolev A., Presniakov I., Rusakov V., Belik A., Matsnev M., Gorchakov D., and Glazkova I. Mössbauer investigations of hyperfine interactions features of  $^{57}\text{Fe}$  nuclei in  $\text{BiFeO}_3$  ferrite. // AIP Conference Proceedings, 1622, 104-108, (2014).
32. Menik F. Systematic Trends of the  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer isomer shifts in  $(\text{FeO}_n)$  and  $(\text{FeF}_n)$  polyhedra. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V.46. №7. P.763-789
33. И.П. Суздалев. "Гамма-резонансная спектроскопия белков и модельных соединений".-М.: Наука, 1988. -263с.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Я выражаю глубокую благодарность и признательность своему научному руководителю Русакову Вячеславу Серафимовичу, доктору физико-математических наук, профессору кафедры общей физики, за чуткое руководство, советы и ценные замечания в процессе подготовки бакалаврской работы. Для меня встреча с Вячеславом Серафимовичем стала мощным стимулом к саморазвитию в научном плане. Благодарю моего рецензента Киселеву Татьяну Юрьевну, кандидата физико-математических наук, доцента кафедры физики твердого тела, за проделанную работу, рекомендации и замечания. Слова благодарности адресую Покатилову Вячеславу Серафимовичу, доктору физико-математических наук, профессору кафедры физики конденсированного состояния МИРЭА, и Alexei A. Belik, доктору химических наук, сотруднику Международного центра наноархитектоники материалов при Национальном институте материаловедения, за синтез образцов. Хочу выразить признательность Чистяковой Наталье Игоревне, кандидату физико-математических наук, доценту кафедры общей физики, за помощь в выборе кафедры и научной лаборатории, а также Ярославцеву Сергею Андреевичу, аспиранту кафедры общей физики, за помощь при снятии мессбауэровских спектров и последующей их обработке.