

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. 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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

МОСКВА-2022

Работа выполнена в Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН).

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Гиппиус Андрей Андреевич

Официальные оппоненты:

Михалев Константин Николаевич, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией кинетических явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук

Вавилова Евгения Леонидовна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики ферроиков и функциональных материалов Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук

Защита состоится “5” июня 2023 года в 10:00 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.262.01 на базе ФИАН по адресу: 119991 ГСП-1 г. Москва, Ленинский проспект, д. 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИАН, а также на сайте института www.lebedev.ru.

Автореферат разослан “ _____ ” _____ 2023 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.262.01

доктор физико-математических наук

А. С. Золотко

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

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 [1], 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 [2–5].

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 [6]. 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 – для расширения спектра его применения и улучшения прикладных свойств.

Цель 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

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 $T = 4.2 \text{ K}$. 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».

Личный вклад автора

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 выступлениях 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.Иоффе. 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.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы. Объем диссертации 149 страниц текста, список цитируемой литературы из 183 наименований.

II. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение посвящено актуальности темы данной работы, формулировке цели и постановке задач, показана научная новизна и практическая значимость работы. Во введении сформулированы положения диссертации, выносимые на защиту, показан вклад автора и представлен список опубликованных работ.

Первая глава посвящена обзору истории развития исследования мультиферроиков, классификации мультиферроиков и соединениям на основе феррита висмута, в частности. Особое внимание уделено пространственной спин-модулированной структуре (ПСМС) в соединениях на основе феррита висмута, являющейся в общем случае препятствием для использования материала в качестве мультиферроика за счет усреднения («запирания») магнитного момента по объему и обращения суммарной намагниченности в ноль. Приводится ее аналитическое описание [7] и объясняются причины появления двух типов анизотропии: «анизотропии типа легкая ось» и анизотропии типа «легкая плоскость» [8].

В заключительной части первой главы описывается современное состояние изучения ПСМС в соединениях на базе феррита висмута: способы ее модификации, методы ее наблюдения, более подробно – существующие литературные данные о влиянии на нее различных типов легирования и уменьшением размера образца до нанокристаллов.

Вторая глава разделена на две логические части, первая из которых рассказывает об основном методе исследования – ЯМР в нулевом поле, применявшемся в данной работе, а вторая – об обширном пласте предварительных работ, позволившем добиться качественных повторяемых спектров на всех образцах и разрешить несоответствия, ранее встречавшиеся в литературе при оценке параметров ПСМС. Результатом этих исследований стал протокол измерений [A3], который автор использует при дальнейшем исследовании образцов на базе феррита висмута методом ЯМР-спектроскопии. Особое внимание

во второй части второй главы уделяется неожиданному эффективному решению по прямому исключению фонового сигнала от ядер ^{209}Bi из спектра ЯМР в нулевом поле на железе, ранее вычитавшегося косвенными методами:

-увеличение времени между импульсами последовательности Хана (рисунок 1, левая панель);

-оптимизация мощности подаваемых импульсов (рисунок 1, правая панель);

и демонстрируется преимущество этого решения перед косвенным вычитанием после измерения.

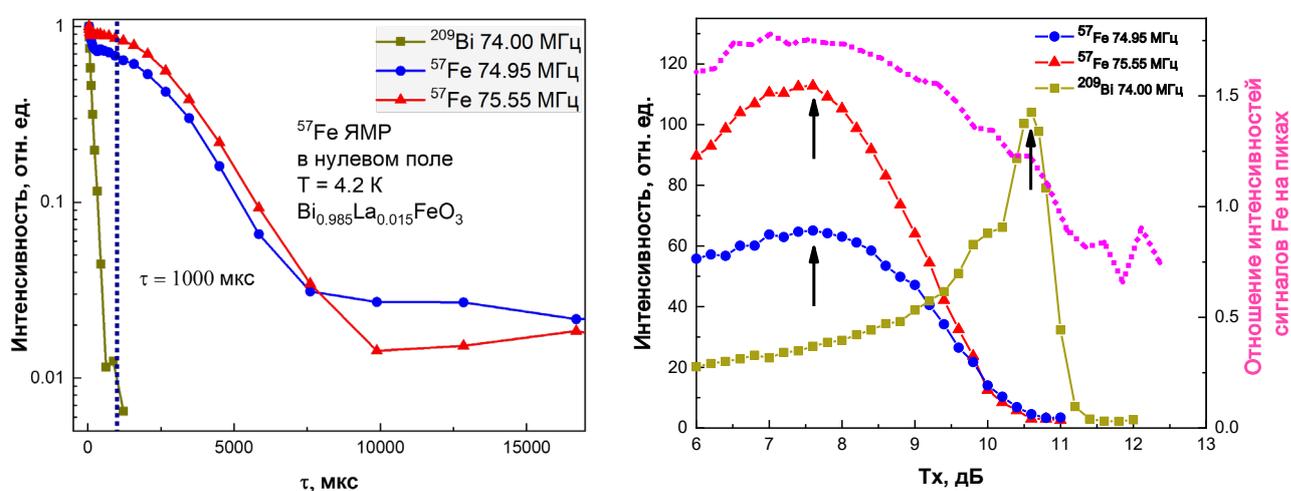


Рисунок 1. На левой панели приведены кривые спин-спиновой релаксации красным цветом для правого (75.55 МГц), синим цветом для левого (74.95 МГц) пиков ^{57}Fe и темно-желтым для ^{209}Bi (74.00 МГц) для 10% обогащенного изотопом ^{57}Fe образца $\text{Bi}_{0.985}\text{La}_{0.015}\text{FeO}_3$. На правой панели приведены зависимости интенсивности сигнала от амплитуды РЧ импульсов. Отношение интенсивности правого пика к левому показано линией лилового цвета. Стрелка указывает на оптимальную амплитуду РЧ импульсов для каждого рассматриваемого случая.

Третья глава посвящена систематическому изучению влияния различных способов модификации ПСМС. В первом разделе третьей главы исследуется влияние изовалентного замещения трехвалентных атомов висмута трехвалентными

атомами лантана на пространственную спин-модулированную структуру, локальное магнитное поле на ядрах железа и электронное состояние атомов в ромбоэдрической фазе $R3c$ системы $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ $x = \{0, 0.015, 0.03, 0.05, 0.10$ и $0.25\}$ методом ЯМР при 4.2 К. 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 [9–11]. На рисунке 2 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 К.

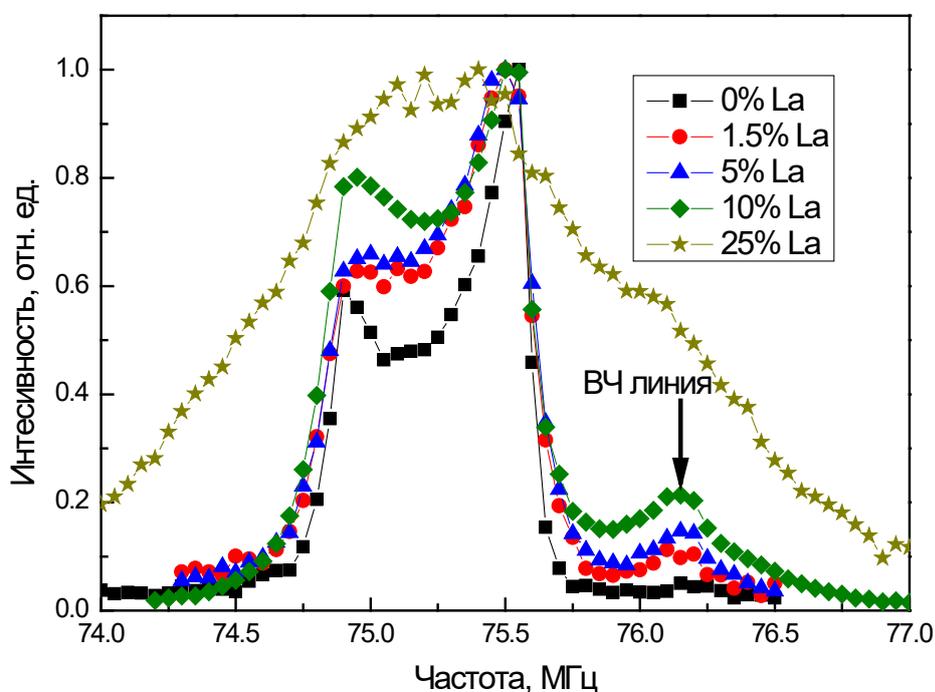


Рисунок 2. Спектры ЯМР ^{57}Fe в нулевом поле образцов $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ при 4.2 К. Стрелка указывает на местонахождение высокочастотной (ВЧ) линии.

На рисунке 3 приведены спектры ^{57}Fe ЯМР в нулевом магнитном поле, аппроксимированные моделью ангармоничной циклоиды с анизотропией типа «легкая ось» [12,13]. Высокочастотный пик был аппроксимирован отдельной независимой линией. Результаты аппроксимации (красная линия на Рисунке 3) с высокой точностью описывают экспериментальные данные. Полученные при аппроксимации параметры дают возможность оценить изменения

пространственной спин-модулированной структуры в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ $x = \{0, 0.015, 0.03, 0.05 \text{ и } 0.10\}$.

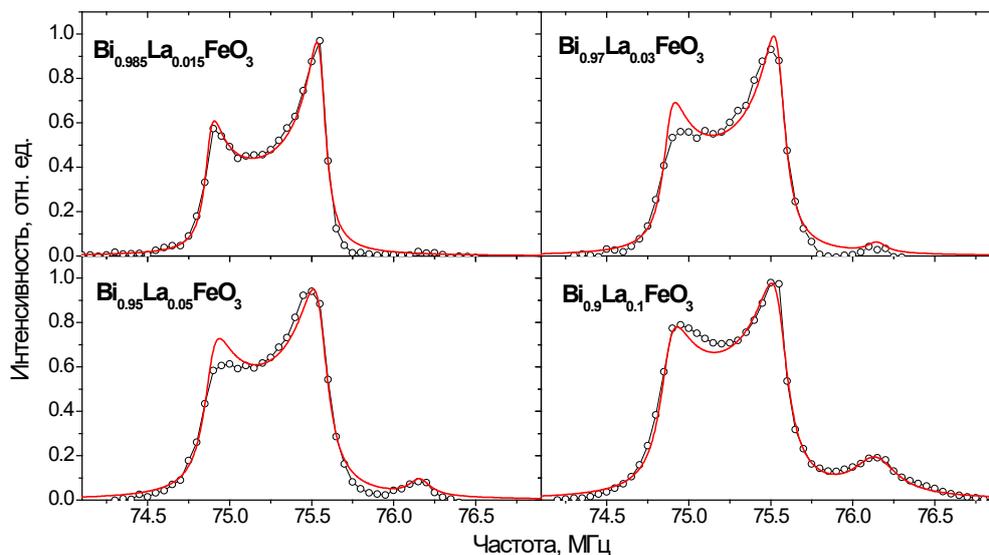


Рисунок 3. ЯМР спектры ^{57}Fe серии $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ в нулевом поле при 4.2 К (экспериментальные точки). Красная линия представляет аппроксимацию в модели ангармоничной циклоиды (см. параграф 1.4.3).

Спектры всех этих соединений вплоть до 25% замещения имеют двухпиковую структуру, характерную для спектров ЯМР ^{57}Fe в ВФО [7], вызванную наличием пространственной спин-модулированной структуры типа циклоида. Согласно данным ЯМР, при 4.2 К наблюдается монотонный спад параметра ангармонизма m при росте концентрации лантана.

Во втором разделе третьей главы исследуется влияние гетеровалентного замещения трехвалентного висмута на двухвалентный стронций: на ПСМС и магнитные свойства соединения. При исследовании рентгенограмм образцов было обнаружено, 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

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ порядка 2–3%, но к 10% замещению висмута стронцием образец становится однофазным. Кристаллическая структура и параметры решетки согласуются с литературными данными [14,15]. С помощью разработанного протокола удалось уточнить результаты ЯМР-спектроскопии первоначального исследования 2012 года [A1] и протестировать эффективность алгоритма на примере серии обогащенного 10% ^{57}Fe феррита висмута, легированного стронцием $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, $x = \{0.035; 0.07; 0.1; 0.14\}$. 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. На рисунке 4 представлены четыре спектра сравнительно хорошего разрешения и с достаточно высоким соотношением Сигнал/Шум, иллюстрирующие эволюцию ПСМС легированного стронцием BiFeO_3 .

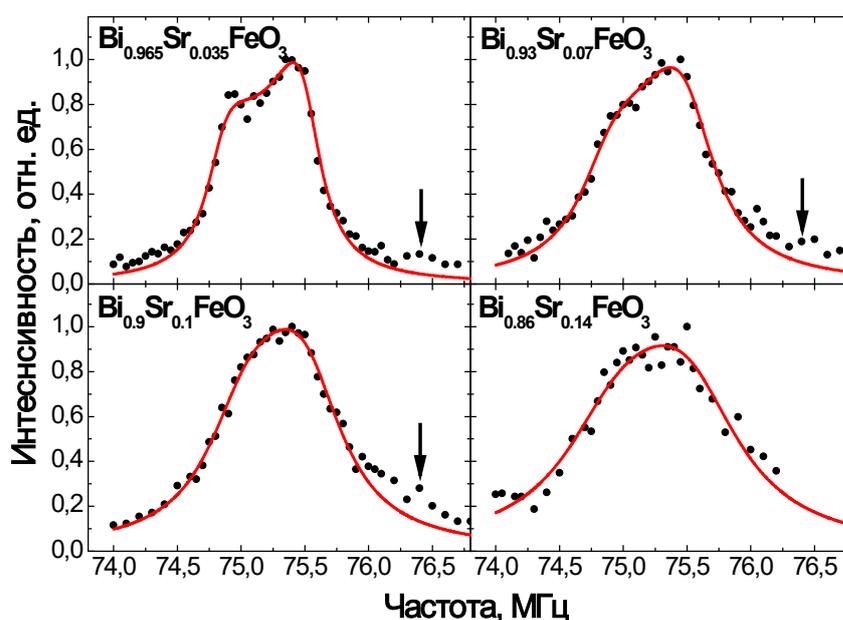


Рисунок 4. ЯМР-спектр ^{57}Fe в нулевом поле образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ при 4.2 К (черные кружки) и аппроксимации ПСМС в рамках модели ангармоничной циклоиды (красная линия). Черная стрелка указывает на область появления высокочастотного сигнала.

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 [16]. Все спектры вплоть до 14%-го легирования были аппроксимированы теоретическим спектром по модели циклоиды, полученные параметры приведены на рисунке 5. Наблюдается рост локальной ширины линии и отсутствие явной динамики в значении параметра ангармонизма m при росте степени легирования. Были определены значения частот ν_{\parallel} и ν_{\perp} , предполагая упрощенную зависимость частоты для ЯМР в нулевом поле от угла циклоиды θ : $\nu(\theta) = \nu_{\perp} + (\nu_{\parallel} - \nu_{\perp}) \cos^2 \theta$. На рисунке 5 видно, что легирование стронцием не оказывает существенного влияния на абсолютные значения локальных полей ($h_{\text{loc}} = 2\pi\nu/\gamma$) и анизотропию.

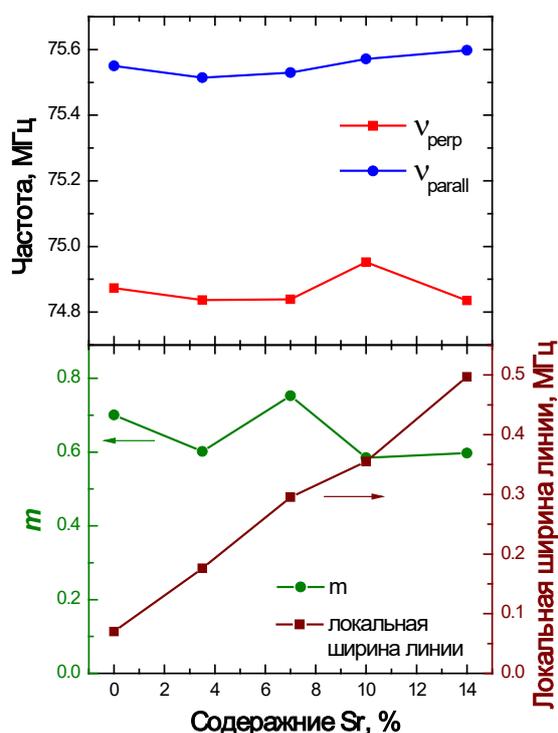


Рисунок 5. Зависимость частот, соответствующих левому и правому пикам (верхняя панель), локальных ширин линий и параметра ангармонизма m (нижняя панель) в зависимости от содержания стронция.

В третьем разделе третьей главы приводятся результаты исследования эффекта легирования феррита висмута магнитным ионом Tb^{3+} , обладающим существенно меньшим ионным радиусом по сравнению с ионным радиусом висмута. Поликристаллические образцы серии $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ с $\{x = 0, 0.015, 0.03, 0.05, 0.085 \text{ и } 0.16\}$ с относительным содержанием стабильного изотопа железа ^{57}Fe в 10% были изготовлены методом твердофазной керамической технологии. Все образцы серии, за исключением $x = 16\%$, представляют собой преимущественно фазу с ромбоэдрической структурой $R3c$ с небольшим количеством побочных фаз в зависимости от уровня легирования [17]. 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 [17] происходит при увеличении количества внедренного Tb. Так, в образце с 16% замещением висмута тербием мы

обнаруживаем сосуществование ромбоэдрической ($R3c$) и орторомбической ($Pnma$) фаз, что коррелирует с ранее проведенными исследованиями [18]. На рисунке 6 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.

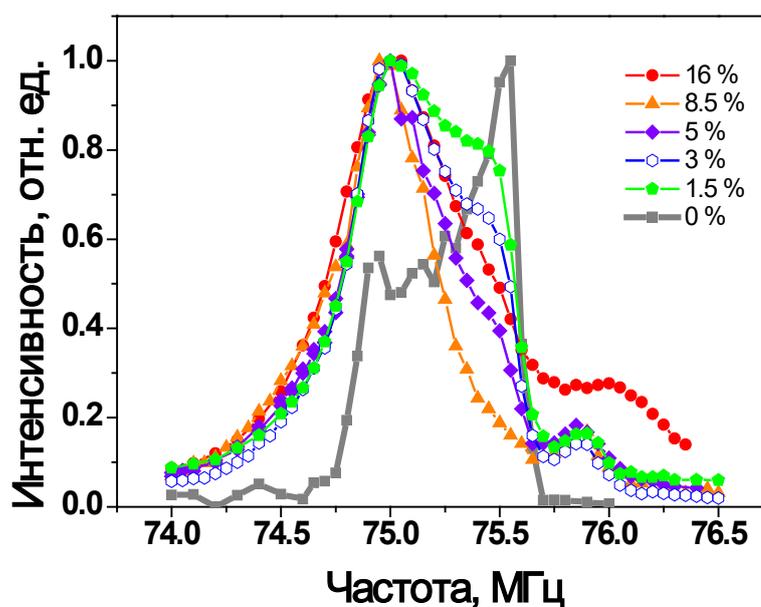


Рисунок 6. Спектр ЯМР в нулевом поле серии $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$ при 4.2 К.

На рисунке 7 приводятся спектры ЯМР ^{57}Fe в нулевом поле серии $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$, обработанные по модели Залесского [7] 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.

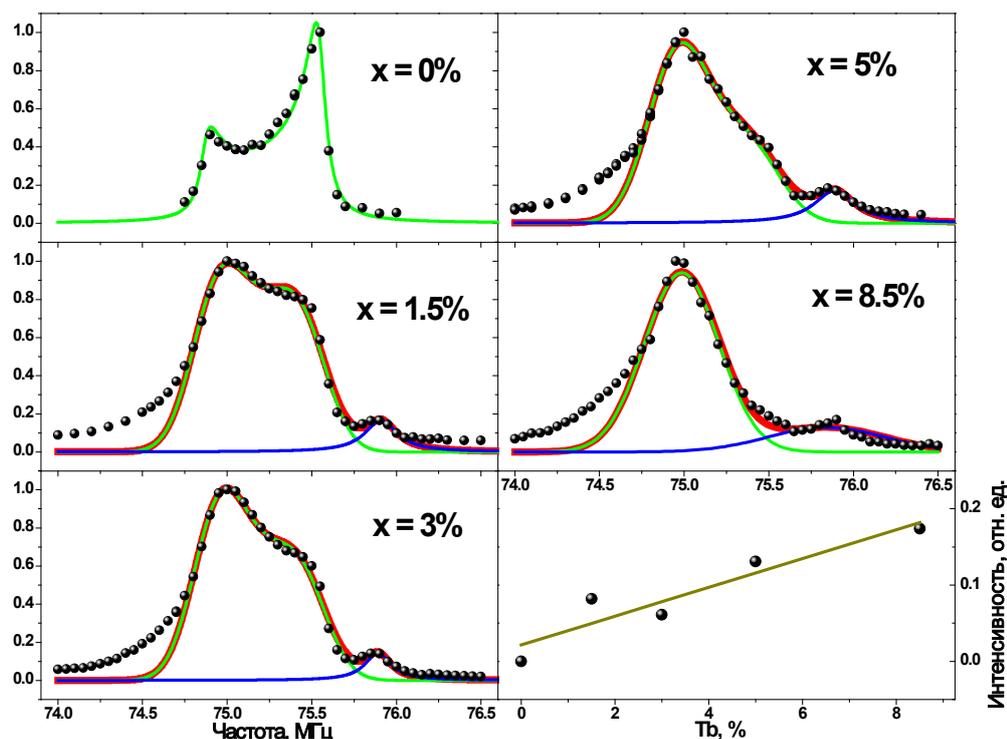


Рисунок 7. ЯМР ^{57}Fe в нулевом поле при 4.2 К (черные сферы), аппроксимированный в соответствии с моделью циклоиды (зеленая линия) [7] с дополнительной линией Лоренца, описывающей высокочастотный пик (синяя линия), их сумма описывается красной линией. Образец, легированный 8.5% Tb, аппроксимирован двумя линиями Гаусса, так как параметр ангармонизма $m = 1$, что говорит о вырождении ПСМС. Нижняя правая панель представляет относительную интегральную интенсивность высокочастотной линии.

Частоты, соответствующие левому и правому пику, практически не меняются для образцов всей серии (рисунок 8(a)) 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], и соответствующая тем ядрам ^{57}Fe , в ближайшем окружении которых находятся замещающие атомы. Это подтверждается зависимостью относительной интегральной интенсивности ВЧ-линии, которая успешно аппроксимируется

линейной функцией (рисунок 7, правая нижняя панель). Также линейность при малых замещениях свидетельствует о том, что вероятно при малых степенях замещения атомы распределены равномерно.

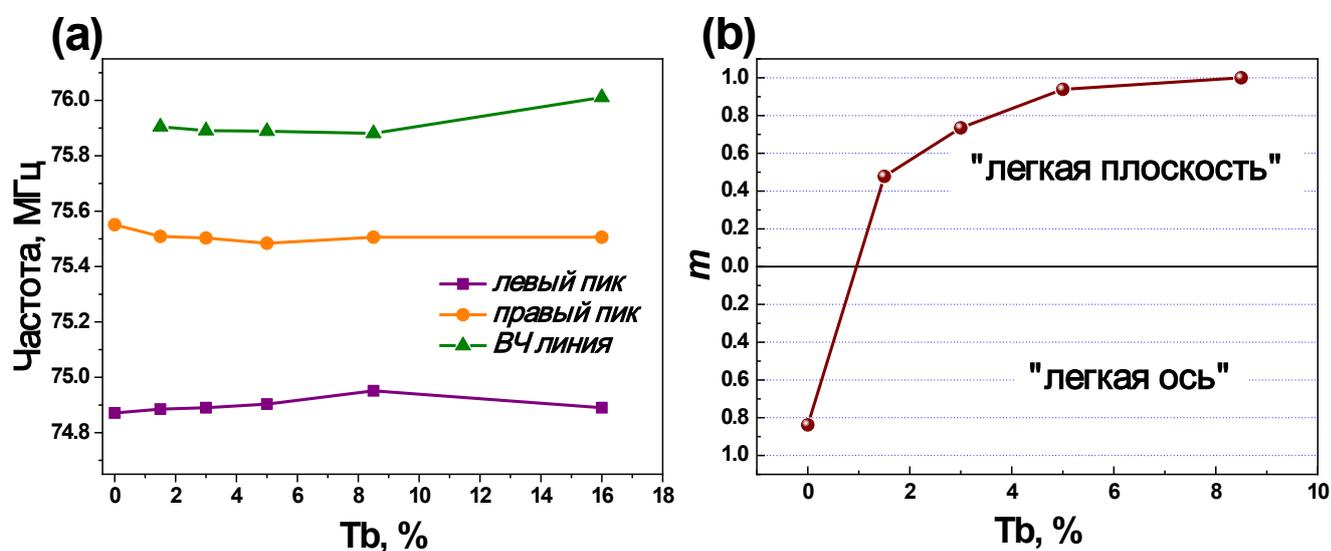


Рисунок 8. Зависимость от уровня легирования а) частот правого (~ 75.55 МГц), левого (~ 74.95 МГц) и высокочастотного пиков (~ 75.85 МГц), б) параметра ангармонизма. При рассмотрении правого рисунка важно помнить, что параметр $m \geq 0$ по определению, поэтому на вертикальные оси нанесены положительные числа выше и ниже горизонтальной, и эти четверти отвечают за разные типы анизотропии.

Как видно из рисунка 8(б), 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 не влияет на параметр ангармонизма m при 4.2 К [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 феррита висмута ионами Co^{3+} [19]. Вырождение ПСМС в коллинеарную структуру при сохранении ромбоэдрической структуры является важным с точки зрения прикладного применения: появляется

возможность использовать одновременно и улучшенные за счет разрушения ПСМС магнитные свойства материала, и сохранить сегнетоэлектрические свойства, источником которых является ромбоэдрическая кристаллическая решетка.

На примере этой серии образцов можно увидеть влияние сразу нескольких факторов, связанных с типом замещающего атома, на ПСМС. Редкоземельные элементы, обладающие магнитным моментом, могут оказывать влияние и на магнитную, и на кристаллическую структуру за счет ряда эффектов, таких как [20]:

- взаимодействие магнитных моментов замещающего атома и Fe^{3+} , усложняющее взаимодействие $\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$;
- влияние большого эффективного момента замещающего атома;
- искажение кристаллической решетки, вызванное разницей ионных радиусов исходного иона и замещающего ($r_{\text{Bi}^{3+}} = 1.40 \text{ \AA}$, $r_{\text{Tb}^{3+}} = 1.27 \text{ \AA}$).

В четвертом разделе третьей главы сравнивается влияние типа замещающего атома на кристаллическую структуру (рисунок 9, левая панель), параметр ангармонизма ПСМС (рисунок 9, правая панель) и частоту ВЧ-линии (76.15 МГц при легировании La, 76.35 МГц – Sr, 75.85 МГц – Tb) в ЯМР-спектре образца.

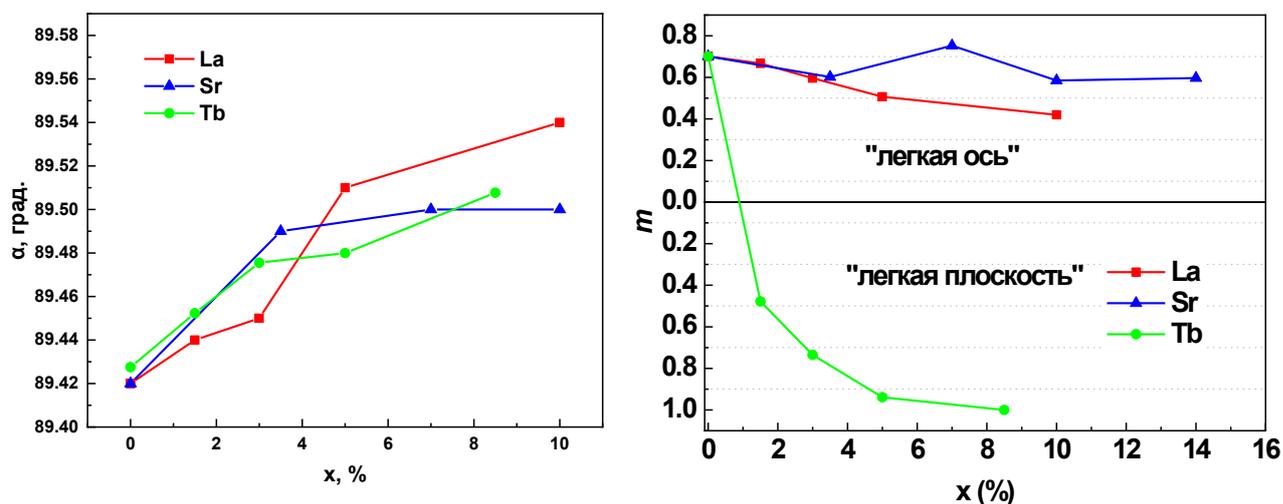


Рисунок 9. Слева: концентрационная зависимость ромбоэдрического угла α_{rh} , измеренного при комнатной температуре для соединений серий $Vi_{1-x}AxFeO_3$. Справа: зависимость параметра ангармонизма от типа замещающего атома и процента замещения.

В пятом разделе третьей главы описано, как с помощью ЯМР-спектроскопии удалось исследовать эффект уменьшения размеров нанокристаллов на ПСМС и ее параметры, а с помощью магнитометрии было исследовано улучшение магнитных характеристик материала при уменьшении размеров нанокристалла. Образцы приготовлены методом растворного горения, размеры образцов были определены исходя из рентгенограмм с помощью уравнения Шеррера, и варьируются от 40 до 150 нм. При исследовании всех образцов с помощью ЯМР-спектроскопии в нулевом поле были обнаружены характерные формы спектров, сигнализирующие о сохранении ПСМС (рисунок 10).

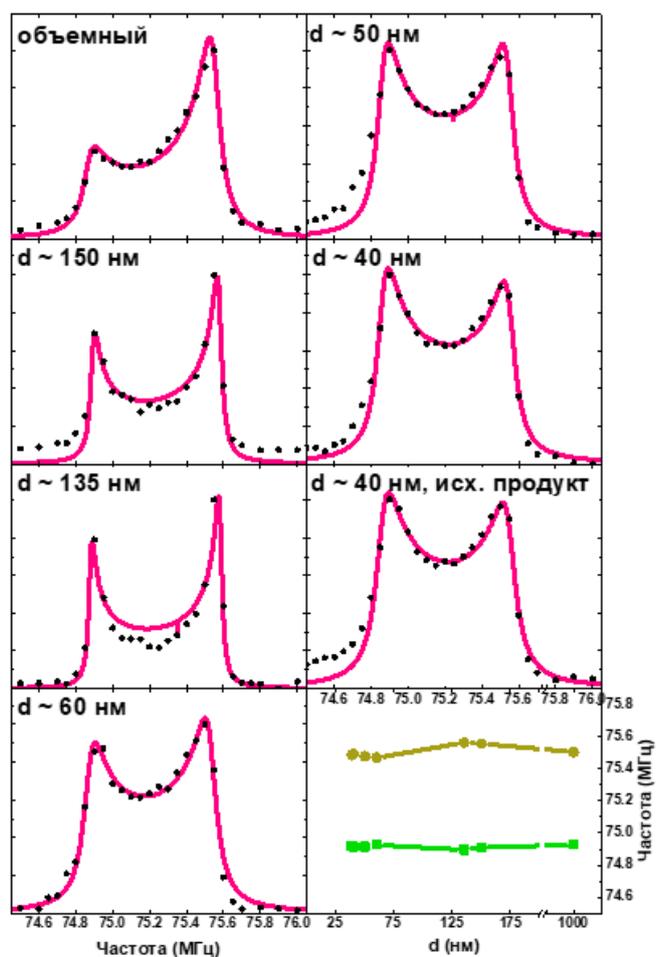


Рисунок 10. ЯМР-спектры образцов нанокристаллов, полученные при $T = 4.2$ К. На правом нижнем графике приведены зависимости частот правого и левого пиков от размера нанокристаллов.

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 К [21]) и ниже, ПСМС не разрушается. С помощью модели [7] мы определили параметры ангармонизма образцов. Как видно из рисунка 10, теоретические кривые с хорошей точностью соответствуют экспериментальным данным и дают следующие значения для параметра ангармонизма (рисунок 11):

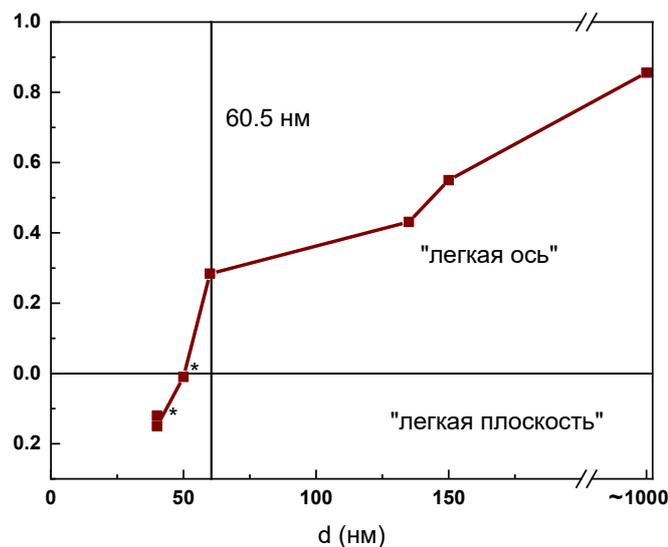


Рисунок 11. Параметр ангармонизма ПСМС m как функция размера нанокристалла. * отмечены образцы с присутствием оксидных примесей (см. текст).

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 около 50 нм параметр ангармонизма m становится равным нулю, 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.

Особый интерес вызывает эволюция магнитных свойств серии: при уменьшении размера кристалла от объемного образца происходит скачок значения обменного смещения и коэрцитивной силы вблизи размеров периода циклоиды, и скачок остаточной намагниченности и намагниченности насыщения, когда

размеры нанокристалла становятся меньше периода циклоиды (рисунок 12). Это, вероятно, связано с неполной компенсацией спинов ядер, входящих в циклоиду и появлением ненулевой намагниченности при сохранении ПСМС.

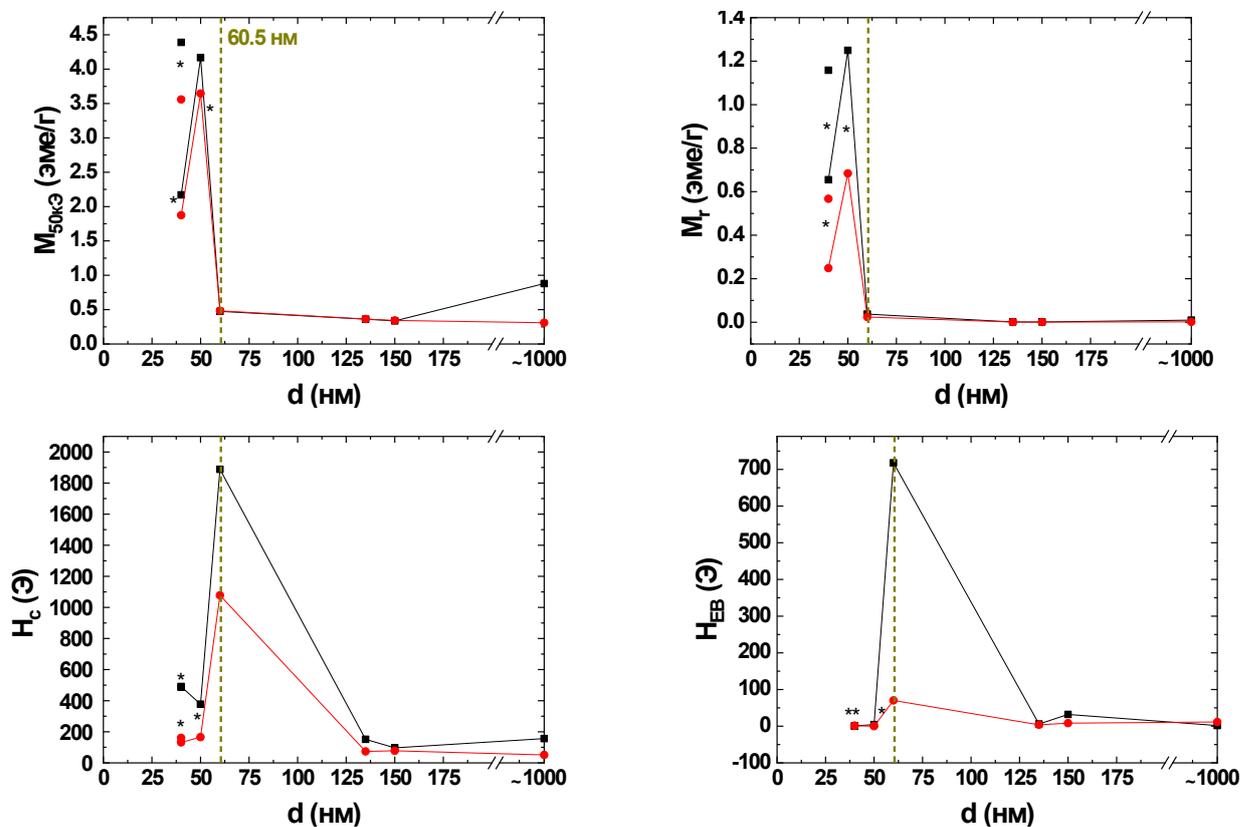


Рисунок 12. Анализ петель гистерезиса. Красными кружками обозначены данные, полученные при $T = 300$ К, черными квадратами – при $T = 6$ К. Знаком “*” отмечены образцы, в которых методом ЯМР-спектроскопии были обнаружены оксиды железа. «Исходный продукт» отмечен экспериментальными точками, не связанными с основной серией линией.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

Основные результаты работы

1. В связи с обнаружением значительных расхождений в значениях параметра ангармонизма ПСМС соединений на основе ВФО 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 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ 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 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 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 ферромагнитных фаз. Фрагменты ПСМС продолжают присутствовать в образцах до 14% замещения стронцием включительно.

5. Исследование $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ 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.

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:

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 $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ // 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 $\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y\text{FeO}_3$ 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 BiFeO_3 based compounds: Problems, solutions and application to $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ » // 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:

В1. Гиппиус А.А., Покатилов В.С., Макарова А.О., Журенко С.В., Ткачев А.В., Гервиц Н.Е. «Исследование мультиферроиков $\text{Bi}_{(1-x)}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1$) методами ядерного магнитного резонанса и мессбауэровской спектроскопии», Сборник тезисов XXIII Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ XXIII), Москва, 2018 г., с. 351.

В2. Ткачёв А.В., Гиппиус А.А., Покатилов В.С., Макарова А.О., Журенко С.В., Гервиц Н.Е. «Магнитная структура мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ по данным ядерно-резонансной спектроскопии», Сборник тезисов НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ УЧЕНЫХ РОССИИ И ХОРВАТИИ, Москва, 2019 г., с. 224.

В3. 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.

В4. Гунбин А.В., Гервиц Н.Е., Ткачев А.В., Журенко С.В. «Исследование пространственной спин-модулированной структуры серии $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ с помощью ядерно-резонансных методов», материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2020», Москва, 2020. Секция «Физика», подсекция «Физика магнитных явлений», доклад № 12.

В5. 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.

В6. 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.

В7. 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.

В8. 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.

В9. Гервиц Н.Е., Ткачев А.В., Гунбин А.В., Журенко С.В. «Магнитная структура соединений серии $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ », 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., Ткачѳв 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 BiFeO₃», 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 BiFeO₃», book of abstracts VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism», Kazan, 2022, p. 96.

Список литературы, цитируемой в автореферате

1. Spaldin N. A. Multiferroics beyond electric-field control of magnetism / N. A. Spaldin // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2020. – Vol. 476, № 2233. – P. 20190542.
2. Skorikov V. M. Magnetic and electrical properties of multiferroic BiFeO₃, its synthesis and applications / V. M. Skorikov, A. N. Kalinkin, A. E. Polyakov // *Inorganic Materials*. – 2012. – Vol. 48, № 12. – Pp. 1210–1225.
3. Wu L. Recent progress in multiferroic materials / L. Wu, Y. Gao, J. Ma // *Science China Technological Sciences*. – 2015. – Vol. 58 – Pp. 2207–2209.
4. Martin L. W. Emerging Non-Volatile Memories: Emerging Multiferroic Memories. / L. W. Martin, Y. H. Chu, R. Ramesh – Springer, Boston, MA, 2014. – Pp. 103–166.

5. Bichurin M. I., Magnetolectric interactions in ferromagnetic-piezoelectric layered structures: Phenomena and devices / M.I. Bichurin, D. Viehland, G. Srinivasan // *Journal of Electroceramics*. – 2007. – Vol. 19 – Pp. 243 – 250.
6. Lebeugle D. Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals / D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco, and S. Fusil // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76, № 2. – P. 024116.
7. Zalessky A. V. ⁵⁷Fe NMR study of spin-modulated magnetic structure in BiFeO₃ / A. V. Zalessky, A. A. Frolov, T. A. Khimich, A. A. Bush, V. S. Pokatilov and A. K. Zvezdin // *Europhysics Letters*. – 2000. – Vol. 50, № 4. – Pp. 547–551.
8. Skomski R. Simple Models of Magnetism / R. Skomski // *Simple Models of Magnetism*. – 2010. – Vol. 9780198570. – Pp. 1–368.
9. Pokatilov V. S. Mössbauer Studies of the Temperature Dependences of Parameters of Hyperfine Interactions in Bi_(1-x)La_xFeO₃ (x = 0.1, 0.2) Multiferroics / V. S. Pokatilov, A. S. Sigov, A. S. Bush, E. F. Pevtsov, V. V. Kitaev and D. A. Sarychev // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2018. – Vol. 82, № 7. – Pp. 864–866.
10. Zalesskii A. V. Composition-induced transition of spin-modulated structure into a uniform antiferromagnetic state in a Bi_{1-x}La_xFeO₃ system studied using ⁵⁷Fe NMR / A. V. Zalesskii, A. A. Frolov, T. A. Khimich and A. A. Bush // *Physics of the Solid State*. – 2003. – Vol. 45, № 1. – Pp. 141–145.
11. Zheng X. The magnetic properties of La doped and codoped BiFeO₃ / X. Zheng, Q. Xu, Zh. Wen, X. Lang, D. Wu, T. Qiu, M.X. Xu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 499, № 1. – Pp. 108–112.
12. Rusakov V.S. Diagnostics of a spatial spin-modulated structure using nuclear magnetic resonance and Mössbauer spectroscopy / V. S. Rusakov, V. S. Pokatilov, A. S. Sigov, M. E. Matsnev and T. V. Gubaidulina // *JETP Letters*. – 2014. – Vol. 100, № 7. – Pp. 463–469.
13. Rusakov V.S. Analysis of the Magnetic Structure of the BiFeO₃ Multiferroic by Mössbauer Spectroscopy / V. S. Rusakov, V. S. Pokatilov, A. S. Sigov, M. E.

- Matsnev and A. P. Pyatakov // *Doklady Physics*. – 2018. Vol. 63, № 6. – Pp. 223–226.
14. Li J. 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. – Vol. 315, № 1–2. – Pp. 259–264.
 15. Cherepanov V.M. Electronic and Magnetic States of Iron Ions in $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{FeO}_{3-y}$ Multiferroic Perovskites / V.M. Cherepanov, V.S. Pokatilov // *Solid State Phenomena*. – 2009. – Vol. 152–153. – Pp. 89–92.
 16. Hussain S. Correlation between structure, oxygen content and the multiferroic properties of Sr doped BiFeO_3 / S. Hussain, S.K. Hasanain, G. Hassnain Jaffari, N. Z. Ali, M. Siddique, S. Ismat Shah // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 622. – Pp. 8–16.
 17. Lotey G.S. Multiferroic properties of Tb-doped BiFeO_3 nanowires / G.S. Lotey, N.K. Verma // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2013. – Vol. 15, № 4. – No. 1553.
 18. 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. Vol. 26, № 6. – Pp. 3827–3839.
 19. Sobolev A. V. ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study of cycloidal spin arrangements and magnetic transitions in $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ / A. V. Sobolev, V. S. Rusakov, A. M. Gapochka, I. S. Glazkova, T. V. Gubaidulina, M. E. Matsnev, A. A. Belik, and I. A. Presniakov // *Physical Review B*. – 2020. – Vol. 101. – P. 224409.
 20. 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. – Vol. 24, № 10. – P. 3723–3729.
 21. Sosnowska I. Low-temperature evolution of the modulated magnetic structure in the ferroelectric antiferromagnet BiFeO_3 / I. Sosnowska, R. Przeniosło // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84, № 14. – P. 144404.