

## РАЗВЕРНУТЫЙ НАУЧНЫЙ ОТЧЕТ

по проекту РФФИ №14-02-01109

"Синтез, кристаллическая структура, атомная, электронная и магнитная локальные структуры мультиферроиков  $\text{BiFe}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.05$ ;  $T = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu}$ )."

### **Объявленные ранее цели проекта на 2015 год**

Цель – синтез и исследование мультиферроиков  $\text{BiFe}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05$ ;  $T = \text{Ti, V, Cr}$ ).

Этап включает в себя следующие исследования.

1. Поиск и отработка оптимальных условий твердофазного синтеза однофазных образцов мультиферроиков  $\text{BiFe}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.05$ ) заданного состава, в том числе обогащенных стабильным изотопом  $^{57}\text{Fe}$ .

2. Рентгенофазовый, рентгеноструктурный и рентгенофлуоресцентный элементный анализы составов получаемых образцов.

3. Отработка экспериментальных методов получения детальной информации об особенностях локальной структуры с помощью мессбауэровской спектроскопии и ядерного магнитного резонанса.

4. Определение с помощью методов мессбауэровской спектроскопии структурного и зарядового состояний атомов  $^{57}\text{Fe}$  в исследуемых мультиферроиках. Поиск корреляций между параметрами сверхтонких взаимодействий мессбауэровских атомов и особенностями атомов переходных 3d-элементов.

5. Определение локальной магнитной структуры и локальных магнитных моментов резонансных атомов с помощью методов мессбауэровской спектроскопии и ядерного магнитного резонанса. В случае спин-модулированной структуры определение параметра ангармонизма, изотропного и анизотропного вкладов в сверхтонкое магнитное поле, решеточного и магнитного вкладов в квадрупольное смещение мессбауэровской линии.

6. Измерение и обработка мессбауэровских и ЯМР спектров в широкой области температур, в том числе в области фазовых переходов, связанных с процессами спинового и зарядового упорядочений. Получение значений сверхтонких параметров спектров.

7. Анализ и моделирование температурных зависимостей параметров сверхтонких электрических и магнитных взаимодействий ядер  $^{57}\text{Fe}$  в рамках существующих моделей для сверхтонкого магнитного поля и колебательных спектров атомов.

8. Изучение взаимосвязи известных макроэлектрических и макромагнитных свойств с исследованными нами локальными электрическими и магнитными свойствами мультиферроиков  $\text{BiFe}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.05$ ).

9. Интерпретация полученных экспериментальных данных, подготовка и публикация статей.

### **Степень достижения поставленных в проекте целей**

Поставленные в проекте задачи на 2015 год в значительной степени выполнены. Поскольку в рамках метода твердотельного керамического синтеза нам не удалось синтезировать ферриты составов  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{BiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$ , то наряду с синтезированным ферритом  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  были проведены исследования не запланированных ранее замещенных ферритов  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.9-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.10$  и  $0.25$ ) в широком диапазоне температур, включающем температуры их магнитных фазовых переходов, а также замещенных ферритов  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  в области температур 300 – 650 К.

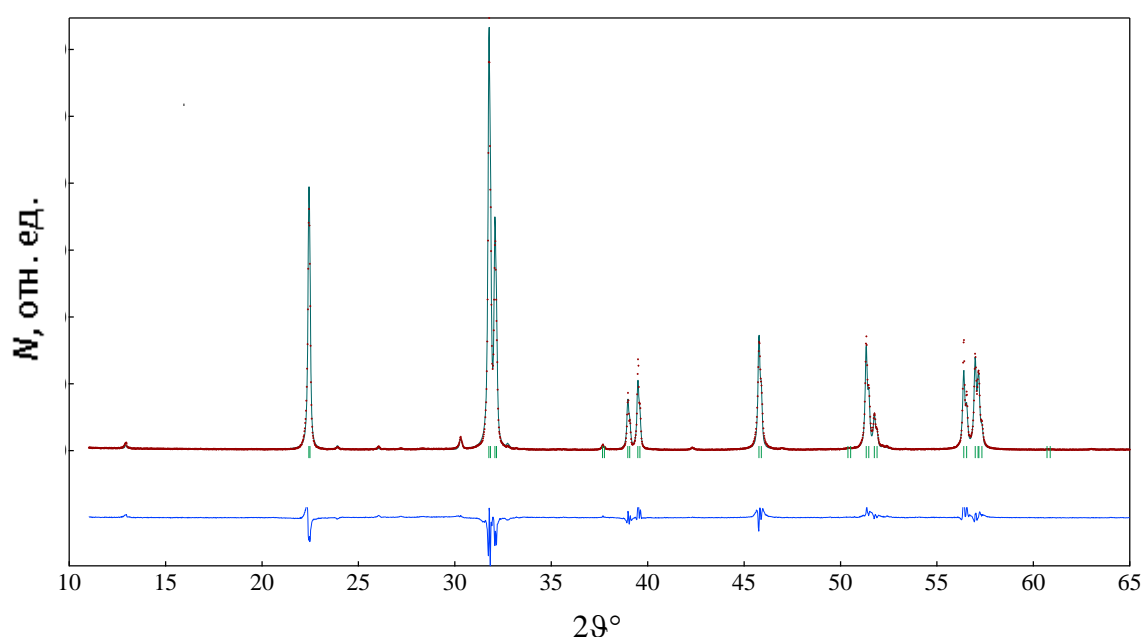
### **Полученные в 2015 году важнейшие результаты**

I. На примере мультиферроика  $\text{CuCrO}_2$  успешно апробированы методы и разработанные нами программные средства мессбауэровской диагностики пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС) геликоидного типа на зондовых атомах  $^{57}\text{Fe}$ . В результате в рамках модели ангармонической спиновой модуляции удалось получить температурные

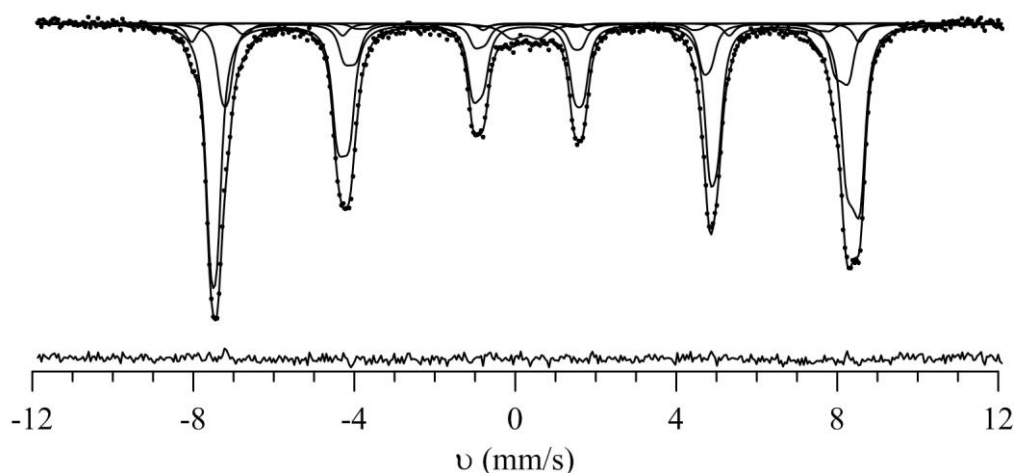
зависимости не только параметров электрического и магнитного сверхтонких взаимодействий, но и параметра ангармонизма ПСМС (подробнее об этом см. [1]).

II. Подобраны оптимальные условия (давление, температура и время отжига) и проведен твердотельный керамический синтез обогащенных атомами  $^{57}\text{Fe}$  поликристаллических образцов замещенных ферритов  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  для проведения мессбауэровских исследований в широком интервале температур, включающем температуры магнитных фазовых переходов. Показано, что в рамках метода твердотельного керамического синтеза не удастся синтезировать однофазные образцы ферритов  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{BiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$ .

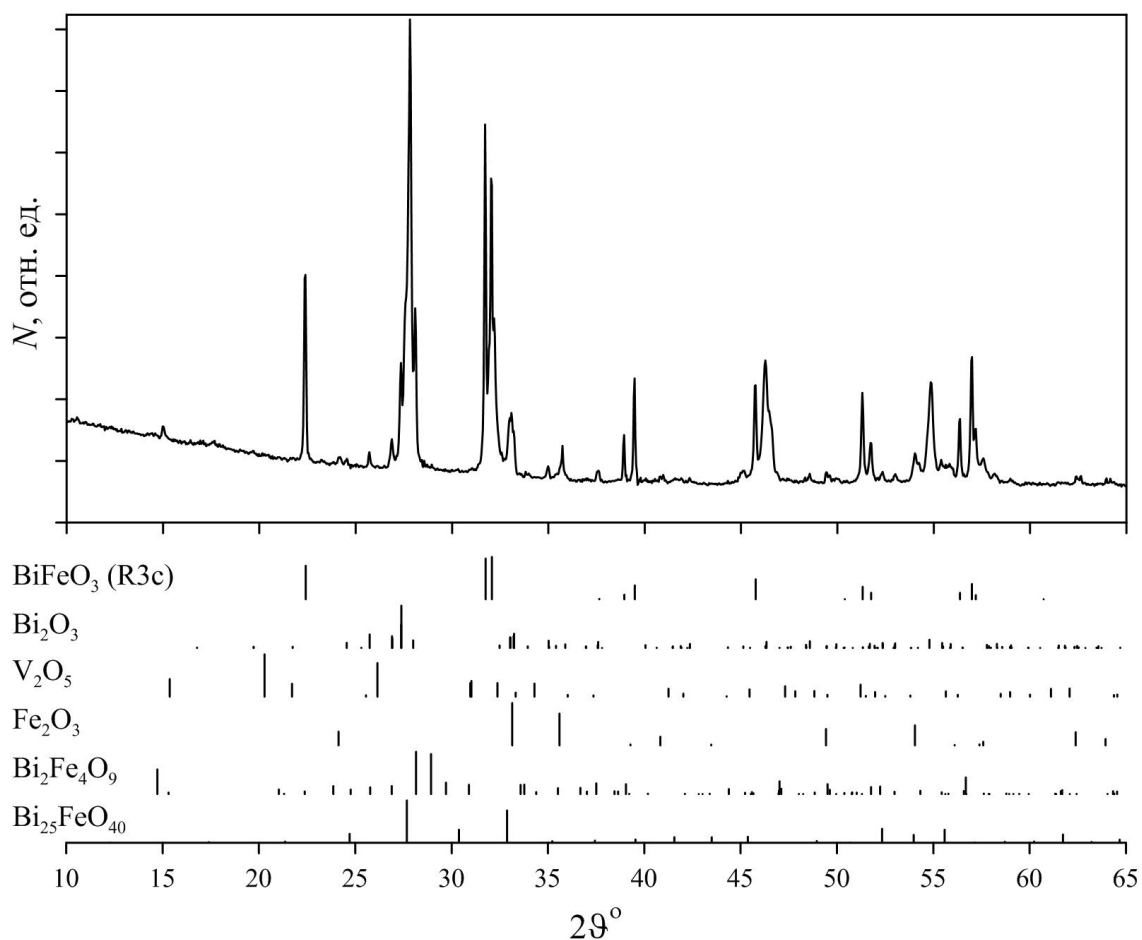
Для анализа фазового состава продуктов синтеза использовалась рентгеновская дифрактометрия, а для доказательства вхождения атомов примеси в структуру ферритов – мессбауэровская спектроскопия на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . В качестве примера на **рис. 1-4** приведены рентгеновские дифрактограммы и мессбауэровские спектры продуктов твердотельного керамического синтеза ферритов  $\text{Bi}^{57}\text{FeFe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  (**рис. 1,2**) и  $\text{BiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$  (**рис. 3,4**), полученные при комнатной температуре.



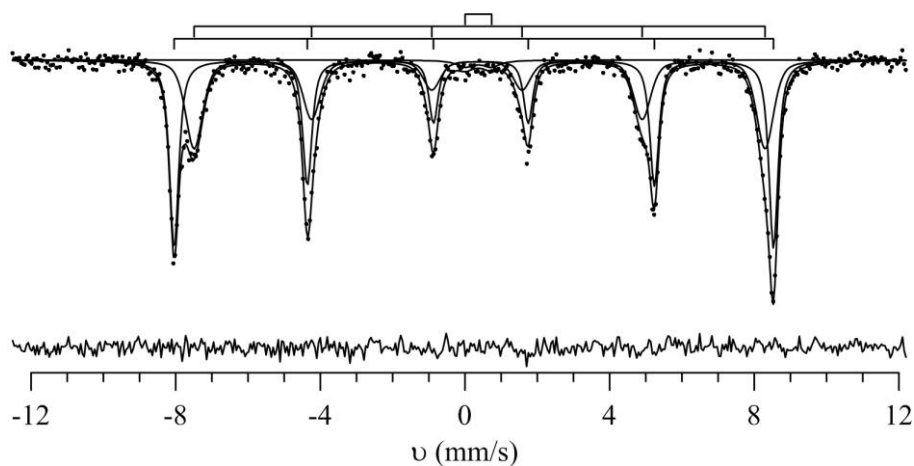
**Рис. 1.** Рентгеновская дифрактограмма феррита  $\text{Bi}^{57}\text{FeFe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$



**Рис. 2.** Мессбауэровский спектр феррита  $\text{Bi}^{57}\text{FeFe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ , обработанный в рамках модели несоразмерной ангармонической ПСМС



**Рис. 3.** Рентгеновская дифрактограмма продуктов твердотельного керамического синтеза  $\text{BiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$



**Рис. 4.** Мессбауэровский спектр продуктов твердотельного керамического синтеза  $\text{BiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$ , обработанный с учетом примесных фаз

На **рис. 1,2** хорошо видно, что в случае синтеза  $\text{Bi}^{57}\text{FeFe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  основная часть образца представляет собой замещенный феррит со структурой  $\text{BiFeO}_3$  (пр. гр. R3c). Согласно рентгеновской дифрактограмме параметры кристаллической решетки  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  равны:  $a = 5.57621 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.8564 \text{ \AA}$ . Кроме того в исследуемом образце  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  определяется небольшое количество примесной фазы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ . Результат расшифровки мессбауэровского спектра, полученного при комнатной температуре, указывает на то, что подавляющая часть атомов железа принадлежит замещенному ферриту  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  с

ПСМС структурой, ~2.0 ат.% Fe – гематиту ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), а ~1.8 ат.% Fe – примесным фазам  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , находящимся в парамагнитном состоянии.

Совсем другая ситуация наблюдается в случае продуктов твердотельного керамического синтеза  $\text{BiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ . На **рис. 3** видно, что наряду с неосновным вкладом в рентгеновскую дифрактограмму от феррита со структурой  $\text{BiFeO}_3$  наблюдаются значительные вклады как от оксидов, участвовавших в синтезе феррита, так и от полученных в результате проведенного синтеза примесных фаз  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Мессбауэровские спектры продуктов синтеза, которые чувствительны к железосодержащим фазам, подтверждают это.

III. Впервые методами мессбауэровской спектроскопии проведены детальные исследования влияния замещения атомов Fe атомами Sc, Mn и Cr на пространственную спин-модулированную структуру (ПСМС), а также сверхтонкие электрические и магнитные взаимодействия ядер  $^{57}\text{Fe}$  в мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$ . Проведены исследования ферритов  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.9-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10$  и  $0.25$ ) и  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  в широком диапазоне температур, включающем температуры их магнитных фазовых переходов (5.2 – 675 K).

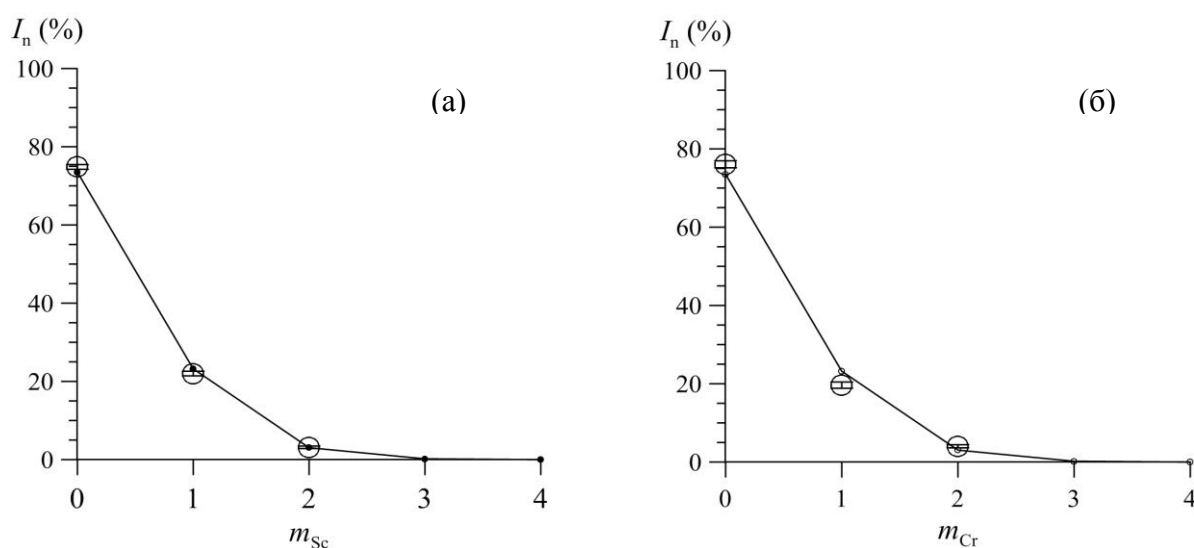
Мессбауэровские спектры исследованных примесных ферритов в магнитоупорядоченной области температур обрабатывались двумя независимыми методами – методом восстановления распределения сверхтонких электрических и магнитных параметров мессбауэровских спектров [2], а также методом расшифровки в рамках модели ангармонической спиновой модуляции [3] с помощью созданной участниками проекта программы SpectrRelax [4, 5]. При модельной расшифровке спектров предполагалось наличие нескольких парциальных спектров, соответствующих атомам железа, в ближайшем катионном окружении которых находится разное число атомов примеси.

В результате проведенных исследований получено следующее.

1. Методами мессбауэровской спектроскопии зафиксировано появление в структурах всех исследованных ферритов позиций атомов железа, в первой катионной координационной сфере которой в зависимости от концентрации атомов Sc, Mn или Cr расположены один, два, три или четыре атома примеси.

2. Показано, что примесные атомы Sc и Cr, как и атомы Mn (см. отчет 2014 г.) при исследованных концентрациях случайным образом распределяются по позициям атомов железа в структуре  $\text{BiFeO}_3$ .

На **рис. 5** представлены зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  (а) и  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  (б) от числа атомов Sc ( $m_{\text{Sc}}$ ) и Cr ( $m_{\text{Cr}}$ ) в ближайшей катионной координационной сфере атома Fe.



**Рис. 5.** Относительные интенсивности парциальных спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  (а) и  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  (б) в зависимости от числа атомов Sc ( $m_{\text{Sc}}$ ) и Cr ( $m_{\text{Cr}}$ ) в ближайшей катионной координационной сфере атома Fe. Точки, соединенные сплошными линиями, – биномиальное распределение  $P_6(m)$

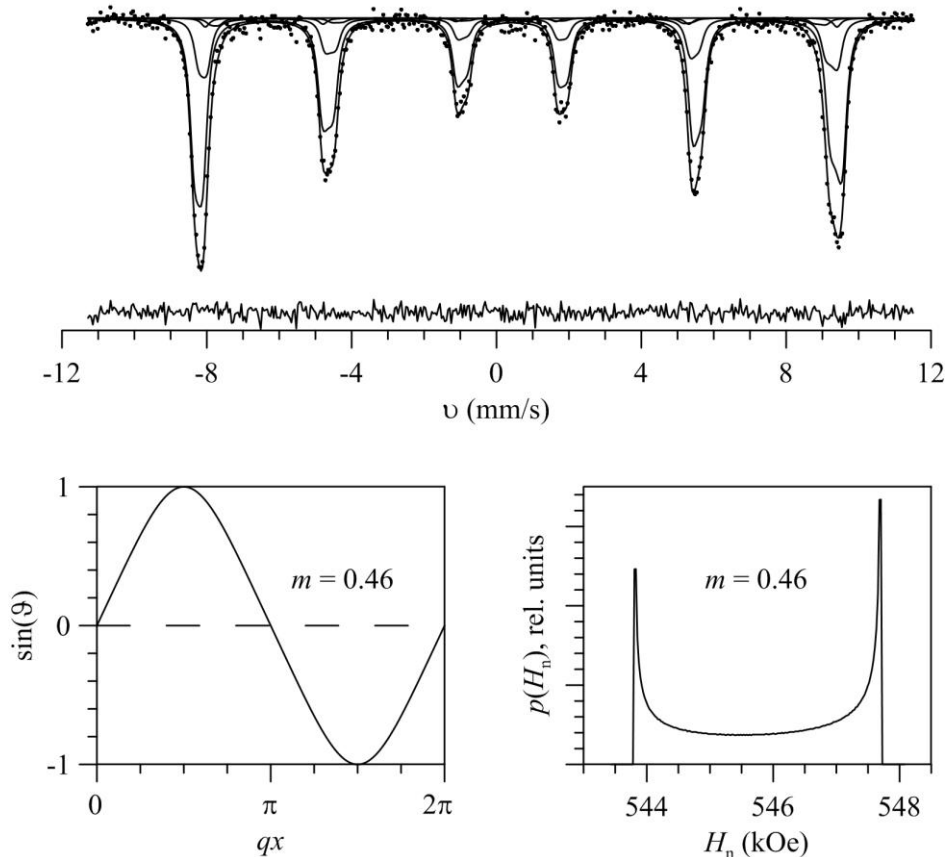
На этом же рисунке точками, соединенными сплошными линиями, изображено биномиальное распределение:

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

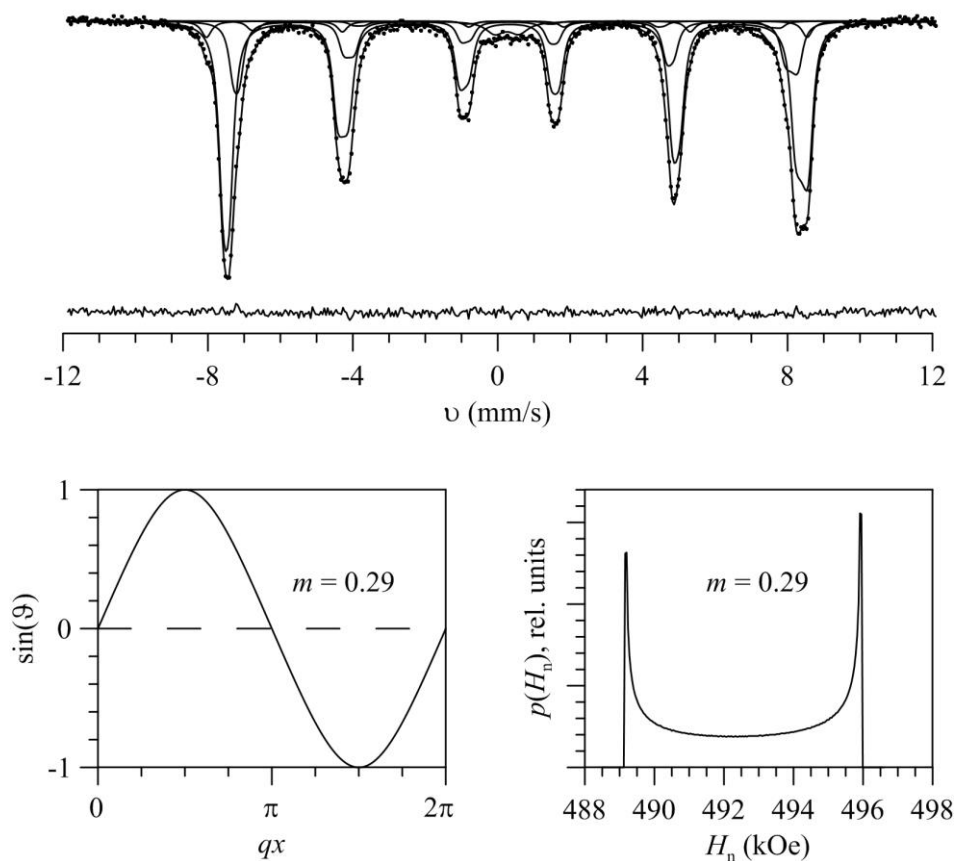
описывающее случайное распределение атомов примеси по позициям атома Fe в решетке  $\text{BiFeO}_3$ . Видно, что в обоих случаях зависимости относительных интенсивностей хорошо описываются биномиальным распределением.

3. Для всех исследованных ферритов определены температуры магнитного упорядочения (температуры Нееля) и температурные области существования несоизмерной ангармонической ПСМС циклоидного типа. Установлено, что в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.9-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  с  $x = 0.05$  и  $0.10$  при температурах ниже температуры Нееля образуется несоизмерная ангармонически модулированная спиновая структура циклоидного типа, в которой участвуют атомы железа с различным катионным окружением. Для  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$  при температурах ниже 200 К ангармонически модулированная спиновая структура разрушается и переходит в антиферромагнитную спиновую структуру.

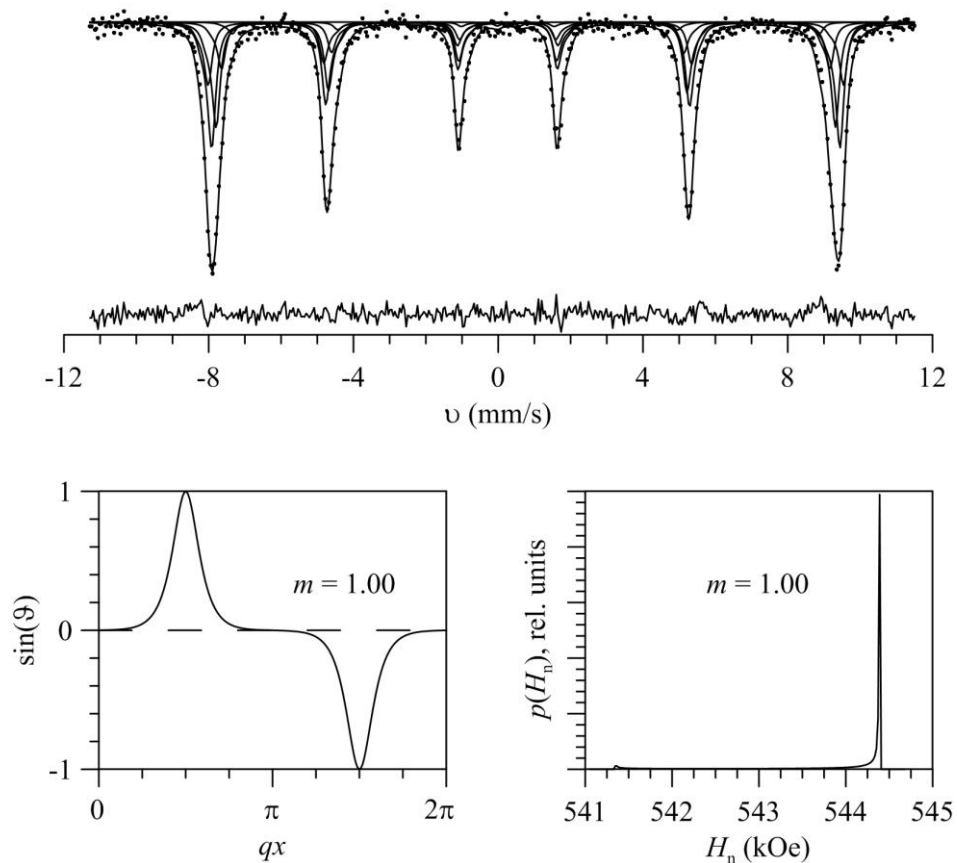
На **рис. 6-9** для примера представлены мессбауэровские спектры ферритов  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  (**рис. 6,7**) и  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$  (**рис. 8,9**), полученные при 5.2 К (**рис. 6,8**) и 300 К (**рис. 7,9**). Обработка этих спектров в рамках модели несоизмерной ангармонической ПСМС позволила найти пространственную зависимость угла  $\vartheta(x)$  между вектором антиферромагнетизма и осью симметрии в ферритах от координаты  $x$  вдоль направления распространения ангармонической волны спиновой модуляции с волновым числом  $q$ . На рисунках приведены также распределения  $p(H_n)$  сверхтонкого магнитного поля  $H_n$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , соответствующие модели несоизмерной ангармонической ПСМС. Для этих распределений в общем случае характерно наличие двух четко выраженных максимумов разной интенсивности, которые соответствуют двум различным ориентациям спина: с большим значением поля  $H_n$  – вдоль оси симметрии, а с меньшим значением – в плоскости, перпендикулярной этой оси (**рис. 6-9**).



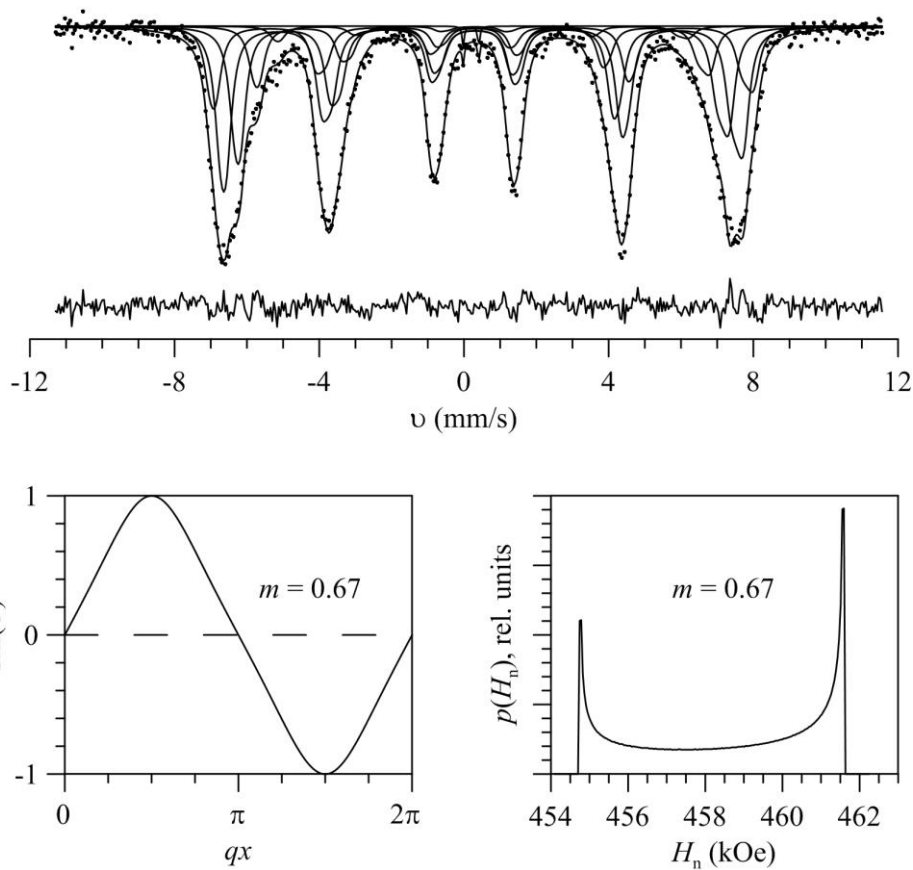
**Рис. 6.** Мессбауэровский спектр  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ , полученный при 5.2 К, и результат его обработки в рамках модели несоизмерной ангармонической ПСМС (см. текст)



**Рис. 7.** Мессбауэровский спектр  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ , полученный при 300 К, и результат его обработки в рамках модели несоизмерной ангармонической ПСМС (см. текст)



**Рис. 8.** Мессбауэровский спектр  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$ , полученный при 5.2 К, и результат его обработки в рамках модели несоизмерной ангармонической ПСМС (см. текст)



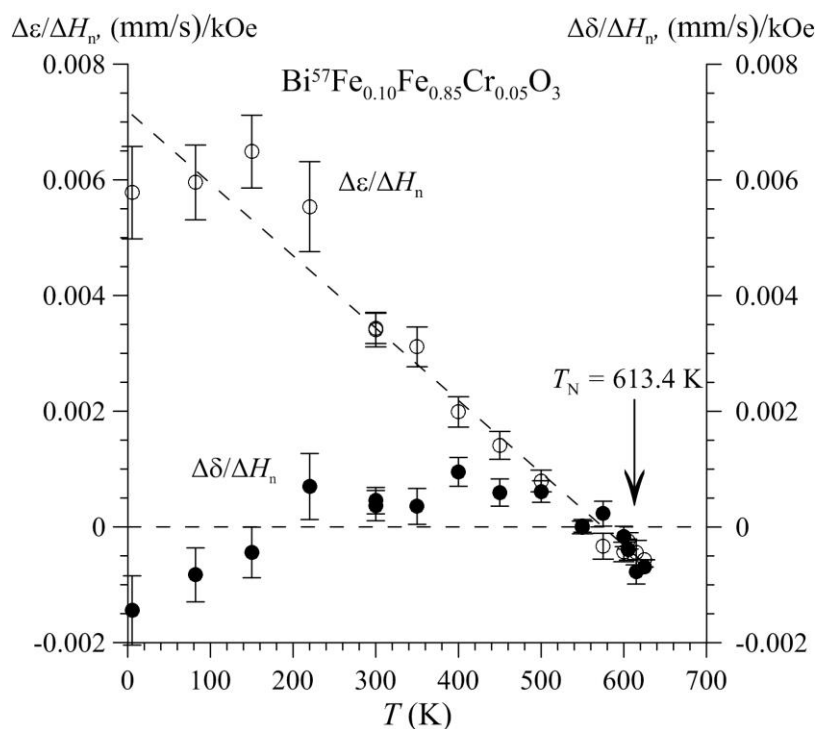
**Рис. 9.** Мессбауэровский спектр  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$ , полученный при 300 К, и результат его обработки в рамках модели несоразмерной ангармонической ПСМС (см. текст)

Чем больше значение параметра ангармонизма  $m$ , тем больше отличие зависимости  $\sin\theta(x)$  от гармонической функции (сравни, например, **рис. 7** и **рис. 8**). При этом распределение  $p(H_n)$  становится все более ассиметричным – вклад в распределение от атомов со спином, ориентированным вдоль оси симметрии увеличивается. В пределе  $m \rightarrow 1$  спиновая структура все больше становится похожей на антиферромагнитную структуру с ориентациями спинов вдоль оси симметрии кристалла, что и наблюдается в случае  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$  при температурах  $T < 200$  К (см., например, **рис. 8**).

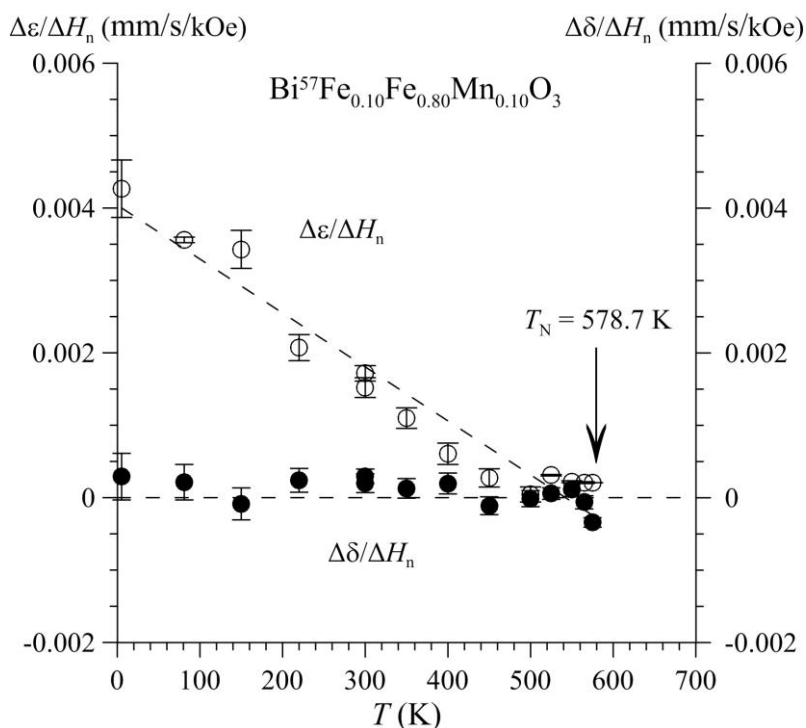
4. В результате восстановления распределения сверхтонких электрических и магнитных параметров мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  для всех исследованных ферритов получены температурные зависимости их средних значений. Установлены линейные корреляции между квадрупольным смещением компонент спектра и сверхтонким магнитным полем на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , обусловленные особенностями пространственной спиновой структуры.

На **рис. 10-12** представлены температурные зависимости коэффициентов линейной корреляции сдвига мессбауэровской линии  $\Delta\delta/\Delta H_n$ , а также квадрупольного смещения  $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$  со сверхтонким магнитным полем, полученные в результате восстановления распределений  $p(H_n)$  для исследованных нами ферритов. Здесь  $\Delta\delta$ ,  $\Delta\varepsilon$  и  $\Delta H_n$  – интервалы изменения сверхтонких параметров спектра, соответствующие восстановленным распределениям  $p(H_n)$ . Из приведенных зависимостей следует, что наибольшую корреляцию, причем положительную, испытывают магнитное сверхтонкое поле и квадрупольное смещение компонент зеемановских секстетов –  $\Delta\varepsilon/\Delta H_n > 0$ . Коэффициенты корреляции  $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$  убывают при повышении температуры, стремясь к нулю при температурах, близких к температурам фазовых переходов. Такое поведение коэффициентов корреляций соответствует ангармонической ПСМС ферритов (см. [6]). Обратим внимание на то, что для феррита  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$  в области температур 150 – 200 К наблюдается anomalous поведение линейной корреляции  $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$ , что указывает на изменение

характера магнитного упорядочения в феррите. В данном случае при понижении температуры наблюдается переход от ангармонической ПСМС к антиферромагнитной структуре.

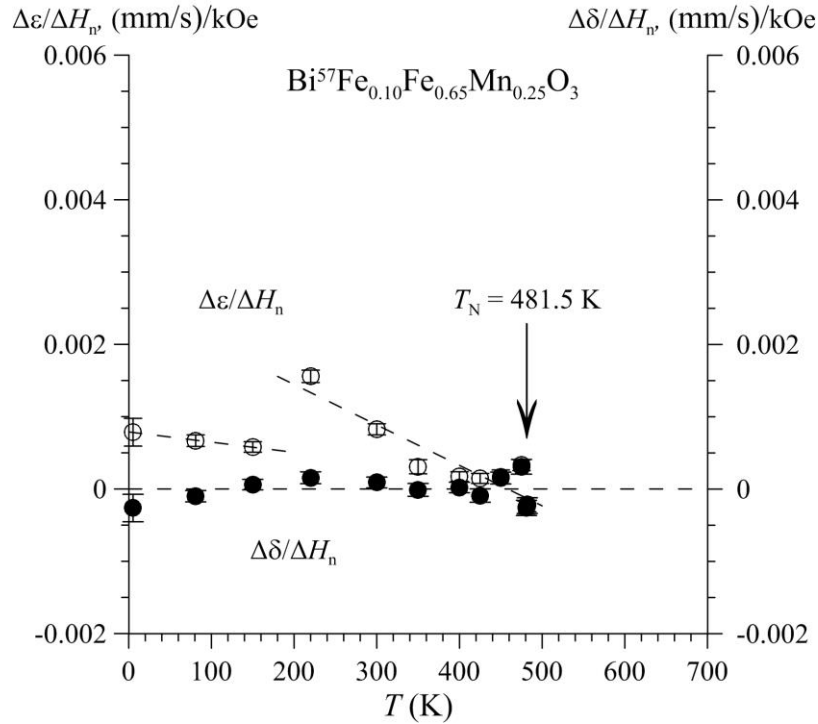


**Рис. 10.** Температурные зависимости коэффициентов линейной корреляции сдвига мессбауэровской линии  $\Delta\delta/\Delta H_n$ , а также квадрупольного смещения  $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$  со сверхтонким магнитным полем, полученные в результате восстановления распределений  $p(H_n)$  для мессбауэровских спектров  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$



**Рис. 11.** Температурные зависимости коэффициентов линейной корреляции сдвига мессбауэровской линии  $\Delta\delta/\Delta H_n$ , а также квадрупольного смещения  $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$  со сверхтонким магнитным полем, полученные в результате восстановления распределений  $p(H_n)$  для мессбауэровских спектров  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$





**Рис. 12.** Температурные зависимости коэффициентов линейной корреляции сдвига мессбауэровской линии  $\Delta\delta/\Delta H_n$ , а также квадрупольного смещения  $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$  со сверхтонким магнитным полем, полученные в результате восстановления распределений  $p(H_n)$  для мессбауэровских спектров  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$

В отличие от корреляции квадрупольного смещения со сверхтонким магнитным полем  $\Delta\varepsilon/\Delta H_n$ , коэффициенты линейной корреляции для сдвига мессбауэровской линии  $\Delta\delta/\Delta H_n$  близки к нулю (**рис. 10-12**), что указывает на независимость сдвига мессбауэровской линии от ориентации спина атома железа в магнитной структуре исследованных ферритов.

5. Температурные зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля при низких температурах обработаны в рамках модели спиновых волн, при температурах, близких к температуре Нееля, – в рамках теории подобия (гипотезы скейлинга), и во всем диапазоне температур – в рамках модели эффективного молекулярного поля (функцией Бриллюена). В результате определены параметры и критические индексы моделей, а также температуры Нееля.

На **рис. 13-15** представлены температурные зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля  $\bar{H}_n$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в исследованных ферритах. Поле  $\bar{H}_n$  обусловлено в первую очередь сверхтонким контактным взаимодействием Ферми с локализованными на ядре s-электронами, поляризованными спином атома железа. Монотонное уменьшение этого поля с повышением температуры связано с уменьшением среднего значения магнитного момента атома железа. Обработка температурных зависимостей поля  $\bar{H}_n$  в рамках модели спиновых волн (см., например, [7]):

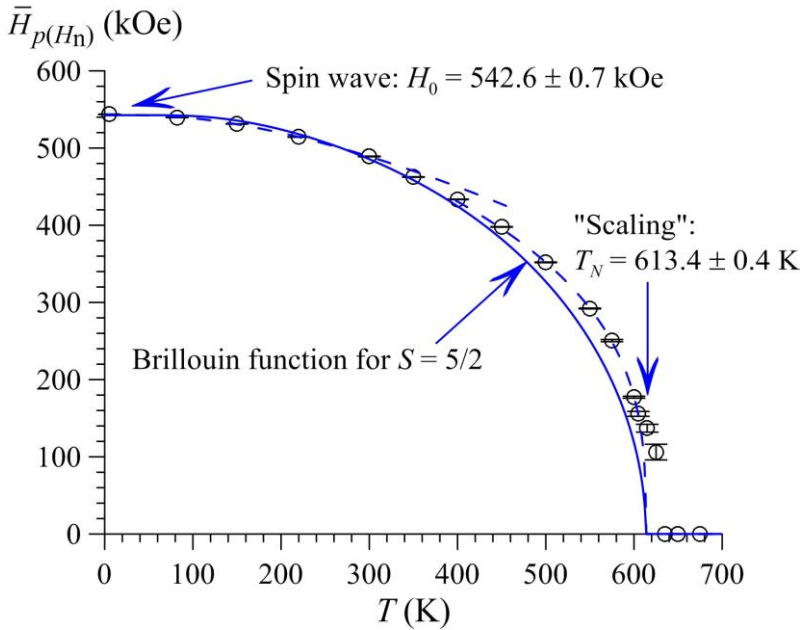
$$\frac{H_{p(H_n)}(T)}{H_0} = \left[ 1 - A \left( \frac{T}{T_N} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{D}{T}} \right],$$

и теории подобия (гипотезы скейлинга) [8]:

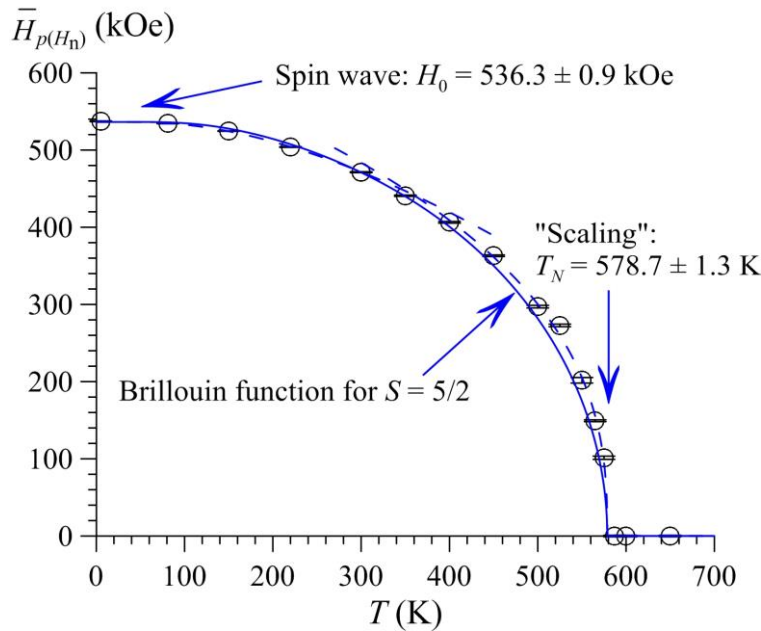
$$\frac{H_{p(H_n)}(T)}{H_0} = D \left( 1 - \frac{T}{T_N} \right)^\beta,$$

позволила определить сверхтонкие магнитные поля  $H_0$  при  $T \rightarrow 0$ , температуры Нееля  $T_N$  и значения критического индекса  $\beta$  (см. **табл. 1**). Заметим, что для всех исследованных замещенных

ферритов значения критического индекса  $\beta$  оказываются близкими к значениям для трехмерного гейзенберговского (0.365) или же XY-планарного (0.346) магнетиков [9].



**Рис. 13.** Температурная зависимость среднего значения сверхтонкого магнитного поля для мессбауэровских спектров  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ , обработанная в рамках модели спиновых волн, в рамках теории подобия (гипотезы скейлинга), и функцией Бриллюэна

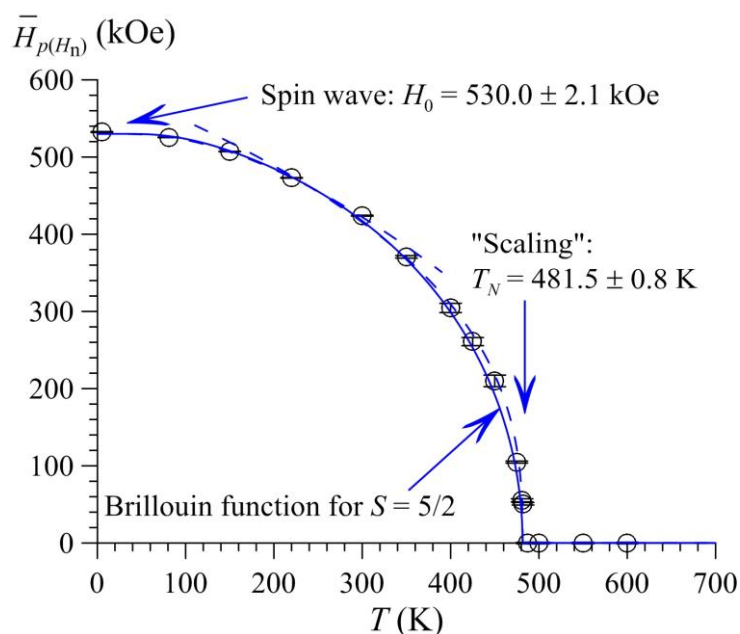


**Рис. 14.** Температурная зависимость среднего значения сверхтонкого магнитного поля для мессбауэровских спектров  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ , обработанная в рамках модели спиновых волн, в рамках теории подобия (гипотезы скейлинга), и функцией Бриллюэна

На рис. 13-15 приведена также температурная зависимость среднего значения сверхтонкого магнитного поля в рамках молекулярного поля Вейса (функция Бриллюэна  $B_S(x)$ ) [10]:

$$\frac{H_{p(H_n)}(T)}{H_0} = B_S \left( \frac{3S}{S-1} \cdot \frac{H_{p(H_n)}(T)}{H_0} \cdot \frac{T_N}{T} \right),$$

для атомов железа в высокоспиновом состоянии со спином  $S = 5/2$ , в которой использованы значения поля  $H_0$  и температуры Нееля  $T_N$ . Видно, что функция Бриллюэна хорошо описывает экспериментальные данные при температурах ниже  $\sim 0.2 T_N$  и проходит заметно ниже экспериментальных данных при более высоких температурах.

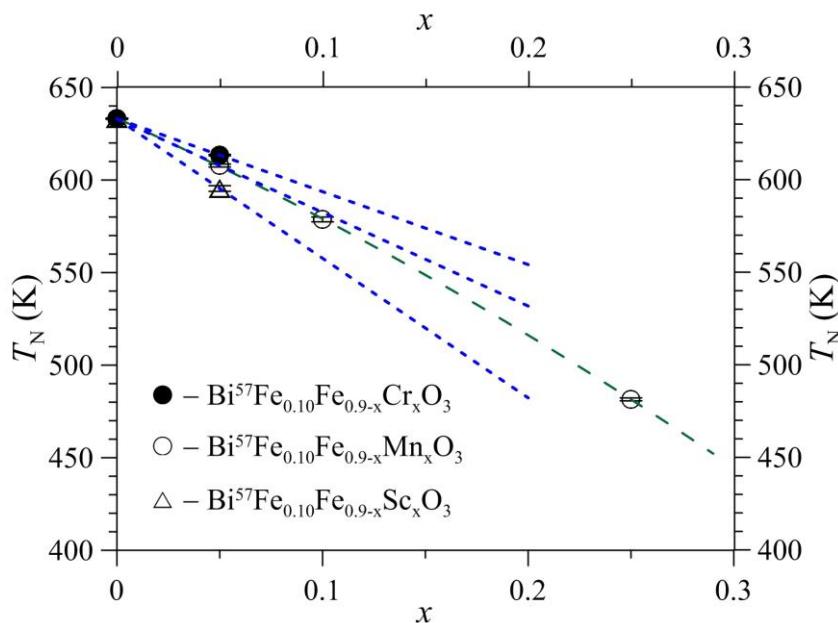


**Рис. 15.** Температурная зависимость среднего значения сверхтонкого магнитного поля для мессбауэровских спектров  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$ , обработанная в рамках модели спиновых волн, в рамках теории подобия (гипотезы скейлинга), и функцией Бриллюэна

**Табл. 1.** Поле  $H_0$ , критический индекс  $\beta$  и температура Нееля  $T_N$  для всех исследованных замещенных ферритов

	$\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$	$\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$	$\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.90-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$		
			$x = 0.05$	$x = 0.10$	$x = 0.25$
$H_0$ , кЭ	$538.6 \pm 1.0$	$542.6.0 \pm 0.7$	$540.1 \pm 0.8$	$536.3 \pm 0.9$	$530.0 \pm 2.1$
$\beta$	$0.338 \pm 0.014$	$0.319 \pm 0.005$	$0.376 \pm 0.018$	$0.377 \pm 0.018$	$0.369 \pm 0.031$
$T_N$ , К	$595.4 \pm 1.5$	$613.4 \pm 0.4$	$607.8 \pm 0.8$	$578.7 \pm 1.3$	$481.5 \pm 0.8$

На **рис. 16** приведены температуры магнитного упорядочения (температуры Нееля  $T_N$ ) в зависимости от концентрации примеси для исследованных замещенных ферритов.



**Рис. 16.** Температуры магнитного упорядочения (температуры Нееля  $T_N$ ) для исследованных замещенных ферритов в зависимости от концентрации примеси для исследованных ферритов

Видно, что замещение атомов Fe на атомы примеси (Sc, Cr и Mn) приводит к уменьшению температуры Нееля  $T_N$ . Уменьшение  $T_N$  при малых замещениях происходит со скоростями  $\frac{\partial T_N(\text{Sc})}{\partial x} = -754 \pm 15 \text{ K}$ ,  $\frac{\partial T_N(\text{Mn})}{\partial x} = -506 \pm 5 \text{ K}$  и  $\frac{\partial T_N(\text{Mn})}{\partial x} = -394 \pm 9 \text{ K}$ , при этом увеличение степени замещения атомами Mn приводит к увеличению скорости уменьшения  $T_N$  (рис. 16).

6. В рамках однопараметрического описания колебательного спектра атомов Fe по температурным зависимостям среднего значения сдвига мессбауэровской линии определены эффективные температуры Дебая, значения которых находятся в интервале 420–435 К.

Средние значения сдвигов мессбауэровской линии  $\bar{\delta}(300 \text{ K}) \sim 0.39 \text{ мм/с}$ , полученные в результате обработки спектров исследованных ферритов, как и ожидалось, соответствуют высокоспиновому состоянию катионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом кислородном окружении (сравни с данными работы [11]). Температурные зависимости сдвигов  $\delta$  определяются в основном температурным сдвигом  $\delta_T(T; \vartheta_D)$  и хорошо описываются в дебаевском приближении колебательного спектра мессбауэровских ядер с эффективными температурами Дебая  $\vartheta_D$  (см., например, [12]):

$$\bar{\delta}(T) = \delta_0 + \delta_T(T; \vartheta_D) = \delta_0 - \frac{9k_B}{4mc\vartheta_D^3} \int_0^{\vartheta_D} x^3 \cdot \text{cth}\left(\frac{x}{2T}\right) dx,$$

На рис. 17-20 представлены температурные зависимости сдвига мессбауэровской линии  $\delta$  для исследованных ферритов, обработанные в дебаевском приближении с помощью программы DYNAMICS из программного комплекса MSTools [12], найденные при этом параметры приведены в табл. 2.

Табл. 2. Сдвиг  $\delta_0$  и эффективная температура Дебая  $\vartheta_D$  для исследованных замещенных ферритов

	$\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$	$\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.90-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$		
		$x = 0.05$	$x = 0.10$	$x = 0.25$
$\delta_0, \text{мм/с}$	$0.624 \pm 0.002$	$0.622 \pm 0.002$	$0.620 \pm 0.002$	$0.618 \pm 0.002$
$\vartheta_D, \text{K}$	$420 \pm 14$	$430 \pm 12$	$435.6 \pm 9.6$	$431 \pm 11$

Обращает на себя внимание, тот факт, что значения эффективных температур Дебая, определенных из температурных зависимостей сдвигов мессбауэровской линии, оказываются для исследованных замещенных ферритов близкими, и их значения находятся в интервале 420–435 К.

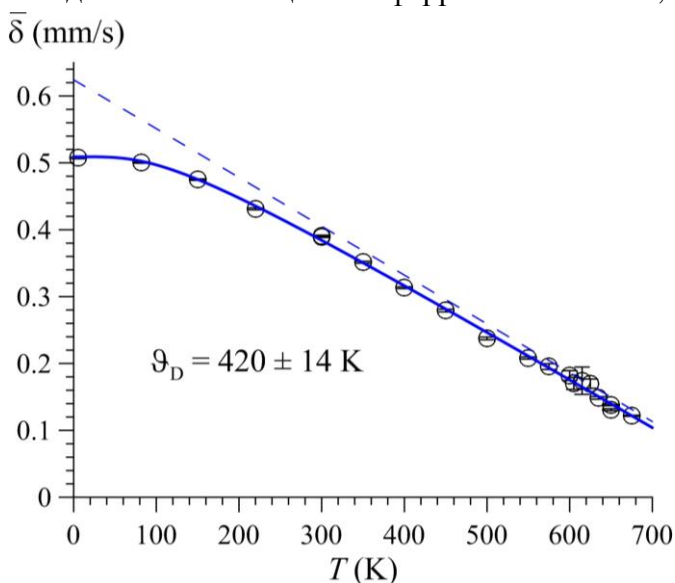


Рис. 17. Температурная зависимость сдвига мессбауэровской линии  $\delta$  для феррита  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$

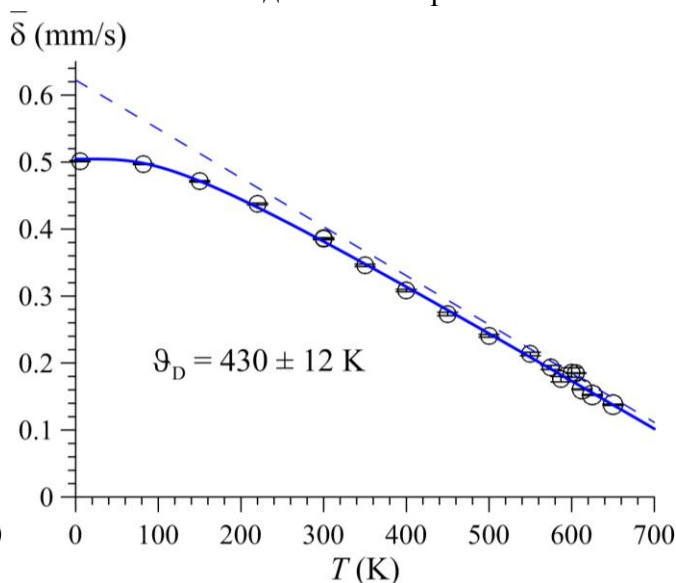
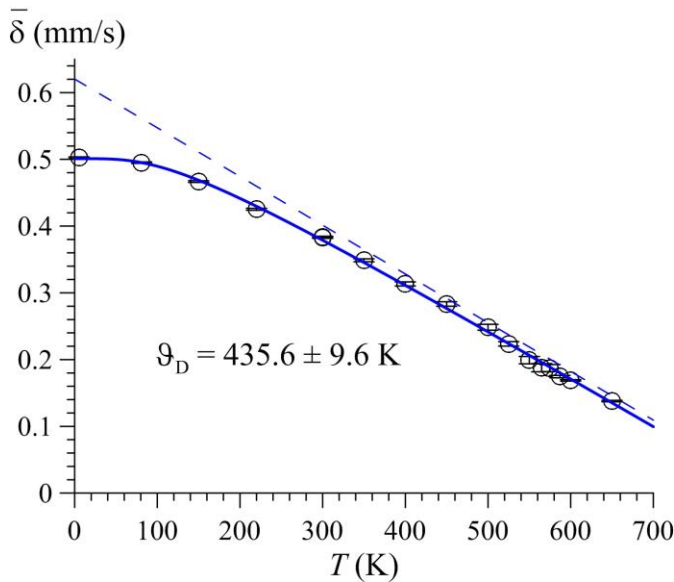
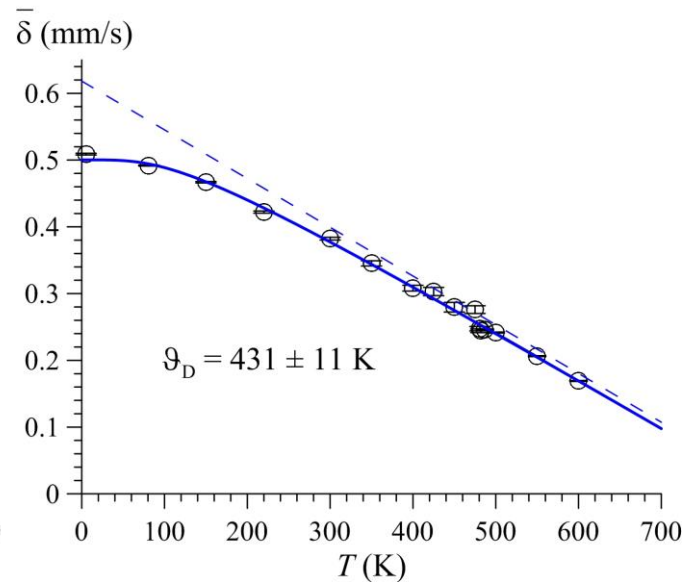


Рис. 18. Температурная зависимость сдвига мессбауэровской линии  $\delta$  для феррита  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$



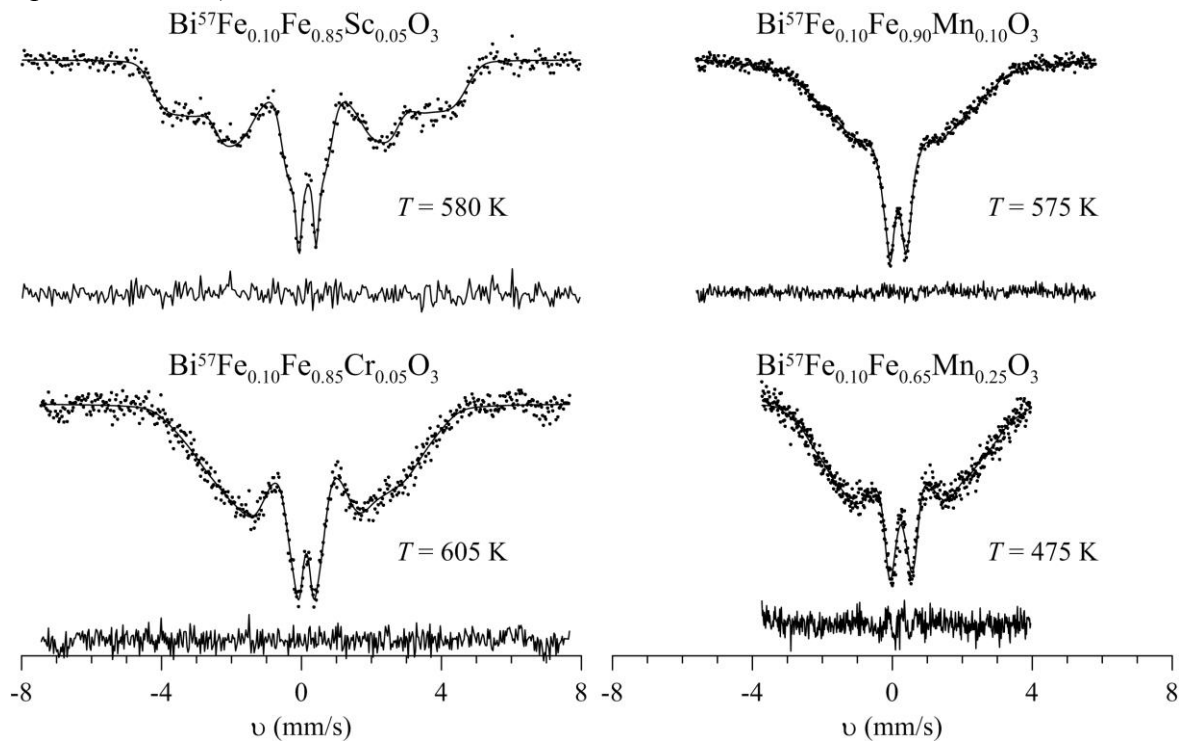
**Рис. 19.** Температурная зависимость сдвига мессбауэровской линии  $\delta$  для феррита  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$



**Рис. 20.** Температурная зависимость сдвига мессбауэровской линии  $\delta$  для феррита  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$

7. Показано, что при температурах, близких к температуре магнитного упорядочения (температуре Нееля), наблюдается релаксационное поведение мессбауэровских спектров – при приближении к температуре Нееля увеличиваются ширины резонансных линий и появляются вклады парамагнитного (суперпарамагнитного) типа.

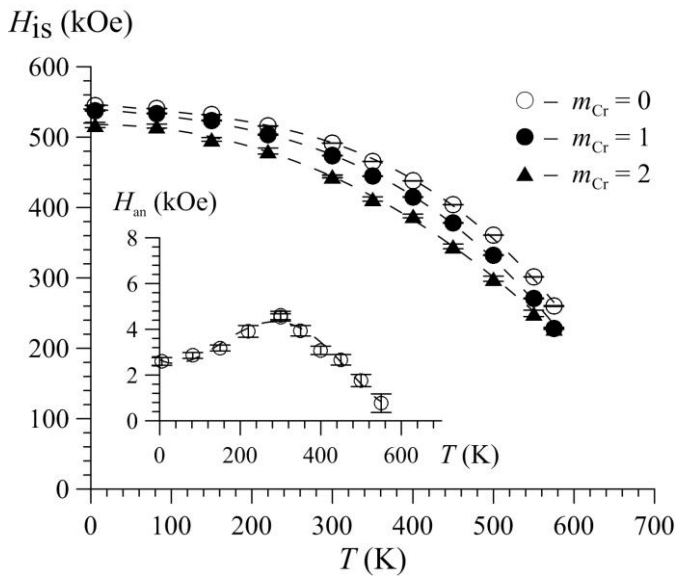
На **рис. 21** в качестве примера приведены некоторые из мессбауэровских спектров исследованных ферритов, полученные в непосредственной близости к их температурам Нееля  $T_N$ . Видно, что из-за релаксационных эффектов разрешение в спектрах ухудшилось в связи с увеличением ширины резонансных линий, а также появились вклады парамагнитного (суперпарамагнитного) типа.



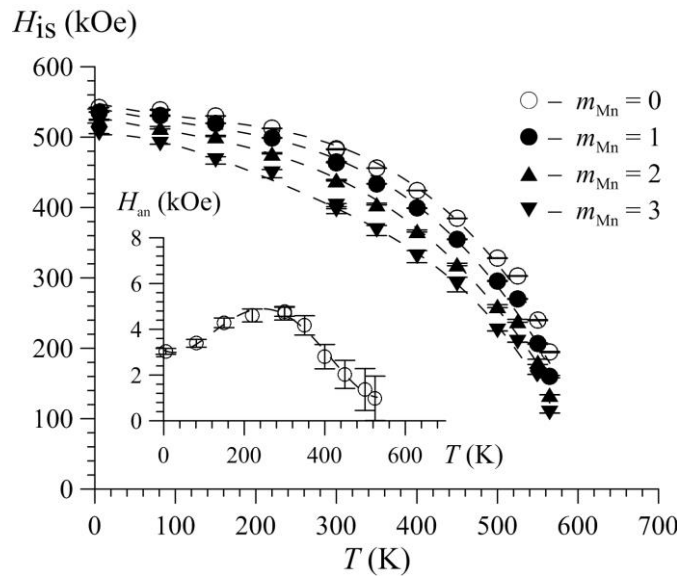
**Рис. 21.** Мессбауэровские спектры исследованных ферритов, полученные в непосредственной близости к их температурам Нееля

8. В рамках модели ангармонически модулированной спиновой структуры циклоидного типа получены температурные зависимости вкладов в сверхтонкое магнитное поле  $H_n$  в области расположения ядер  $^{57}\text{Fe}$  – изотропного  $H_{is}$ , определяемого в основном контактным взаимодействием Ферми с локализованными на ядре s-электронами, поляризованными спином атома железа, и анизотропного  $H_{an}$ , обусловленного магнитным диполь-дипольным взаимодействием с локализованными магнитными моментами окружающих атомов и анизотропией сверхтонкого магнитного взаимодействия ядра с электронами ионного остова собственного атома. Установлено, что анизотропные вклады  $H_{an}$  (как и в случае с  $\text{BiFeO}_3$ ; см. отчет 2014 г.) с повышением температуры сначала (до  $\sim 300$  К) слабо возрастают, а затем убывают, стремясь к нулю в области температур 450 – 600 К.

В качестве примера на **рис. 22, 23** представлены температурные зависимости изотропного  $H_{is}$  и анизотропного вкладов в сверхтонкое магнитное поле  $H_n$  в области расположения ядер  $^{57}\text{Fe}$  для атомов Fe с разным числом атомов примеси ( $m_{\text{Cr}}$  и  $m_{\text{Mn}}$ ) в ближайшем катионном окружении в ферритах  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ .



**Рис. 22.** Температурные зависимости изотропного  $H_{is}$  и анизотропного  $H_{an}$  вкладов в сверхтонкое поле  $H_{an}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$



**Рис. 23.** Температурные зависимости изотропного  $H_{is}$  и анизотропного  $H_{an}$  вкладов в сверхтонкое поле  $H_{an}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в феррите  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$

9. Проведен расчет дипольного вклада в сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в замещенных ферритах на основе  $\text{BiFeO}_3$ , создаваемого локализованными магнитными моментами окружающих атомов, который показал, что наблюдаемое в эксперименте значение анизотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле может быть объяснено только при учете анизотропии сверхтонкого магнитного взаимодействия ядра с электронами ионного остова собственного атома.

Расчет создаваемого локализованными магнитными моментами окружающих атомов дипольного вклада  $H_{dip}$  в сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в замещенных ферритах на основе  $\text{BiFeO}_3$  проводился с помощью программы LATTICE из программного комплекса MSTools [12] в соответствии с выражением:

$$H_{dip} = \sum_k \left( 3r_k \frac{(\mu_k r_k)}{r_k^5} - \frac{\mu_k}{r_k^3} \right),$$

где  $r_k$  – радиус-вектор  $k$ -го атома с магнитным моментом  $\mu_k$  относительно рассматриваемого ядра. Поскольку исследованные нами ферриты обладают ангармонической ПСМС с достаточно большой длиной волны  $\lambda \sim 620 \text{ \AA}$  [13], то можно считать, что заметные вклады в  $H_{dip}$  дают моменты  $\mu_k$  с практически коллинеарной структурой. В таком случае дипольный вклад можно записать, используя матрицу решеточных сумм (см. [12]):

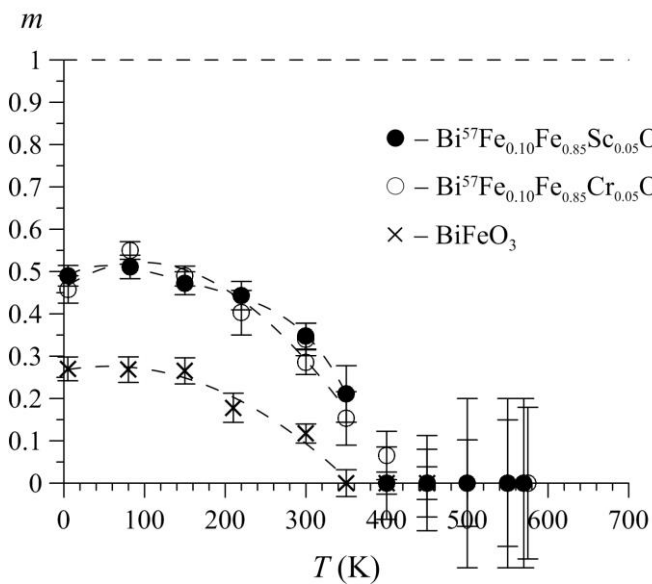
$$H_{\text{dip}} = \sum_t S^t \cdot \mu^t,$$

Здесь  $S_{\alpha\beta}^t = 3 \sum_{i(t)} \frac{x_{\alpha}^i x_{\beta}^i}{(r^i)^5} - \delta_{\alpha\beta} \sum_{i(t)} \frac{1}{(r^i)^3}$  – матрица решеточных сумм для атомов  $t$ -го типа. Расчеты

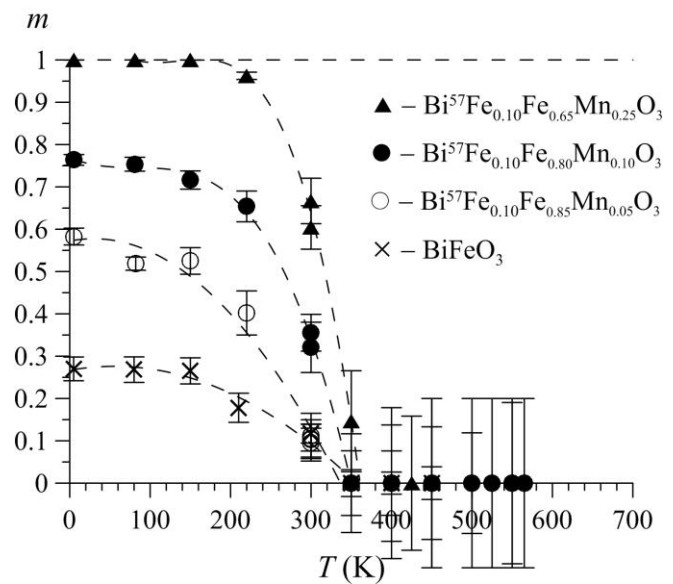
проведены с использованием данных о положении атомов для  $\text{BiFeO}_3$ , полученных методами дифракции нейтронов [14]. В расчетах учитывались вклады от  $\sim 10^4$  окружающих атом Fe локализованных магнитных моментов на расстояниях от 3.97 Å до 52.4 Å. В результате расчет дал значение  $H_{\text{dip}} = 0.04 \pm 0.02$  кЭ, что на два порядка меньше значения анизотропного вклада, наблюдаемого в эксперименте при комнатной температуре. Таким образом, наблюдаемое в эксперименте значение анизотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле может быть объяснено только при учете анизотропии сверхтонкого магнитного взаимодействия ядра с электронами ионного остова собственного атома.

10. Для всех исследованных ферритов в температурных интервалах существования несоизмерной пространственной спин-модулированной структуры определен параметр ангармонизма. Установлено, что, как и в случае феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  (см. отчет 2014 г.), при увеличении температуры (от 5.2 К) значения параметров ангармонизма практически постоянны до  $\sim 150$  К, а затем убывают, стремясь к нулю при  $\sim 350$  К.

На **рис. 24, 25** приведены температурные зависимости параметра ангармонизма  $m$  для всех исследованных ферритов.



**Рис. 24.** Температурные зависимости параметра ангармонизма для  $\text{BiFeO}_3$  и замещенных ферритов  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$



**Рис. 25.** Температурные зависимости параметра ангармонизма для  $\text{BiFeO}_3$  и замещенных ферритов  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.9-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

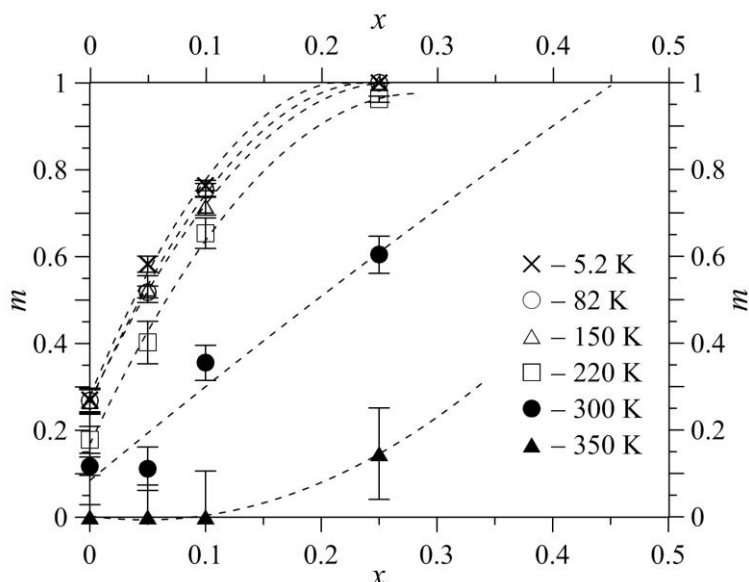
Обратим внимание на то, что при одинаковой степени замещения значения параметра ангармонизма для разных атомов примеси практически одинаковы при всех температурах. На **рис. 25** особенно отчетливо видно, что при температурах, меньших 200 К, в замещенном феррите  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$   $m = 1$ , что означает разрушение ангармонической ПСМС и появление в феррите антиферромагнитного упорядочения.

11. При всех температурах существования несоизмерной ангармонической ПСМС в исследованных ферритах обнаружено увеличение параметра ангармонизма с замещением атомов Fe на атомы примеси (Sc, Cr или Mn) в структуре  $\text{BiFeO}_3$ .

В качестве примера на **рис. 26** представлены зависимости параметра ангармонизма  $m$  для замещенных ферритов  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.9-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  от степени замещения  $x$  атомами Mn при различных температурах. Видно, что при всех температурах существования несоизмерной ангармонической



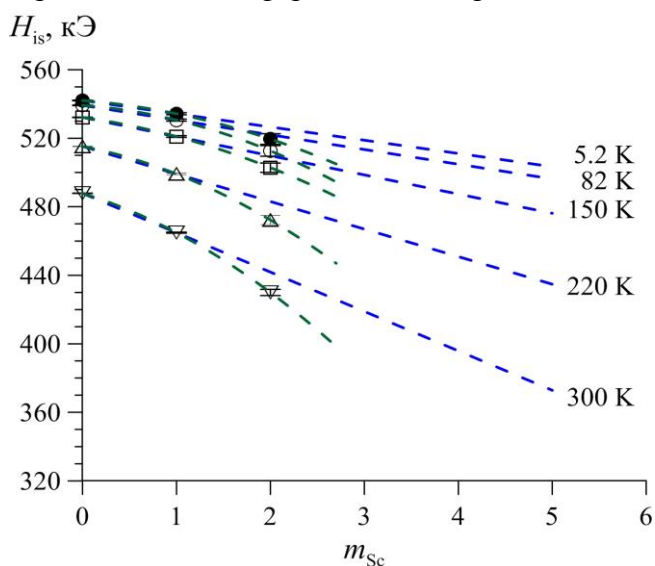
ПСМС замещение атомов Fe на атомы Mn в структуре  $\text{BiFeO}_3$  приводит к увеличению параметра ангармонизма. Поскольку параметр ангармонизма  $m$  несоразмерной спиновой волны определяется отношением константы анизотропии к обменной энергии [15], то, можно предположить, что при замещении атомов Fe на атомы Mn (как, впрочем, и Sc, и Cr; см. рис. 24) происходит увеличение константы анизотропии. Заметим, что для замещенных ферритов  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$  разрушение ангармонической ПСМС (при достижении значений параметра ангармонизма  $m = 1$ ) происходит для разных температур при различных степенях замещения атомов Fe – чем больше температура, тем большее требуется замещение (рис. 26).



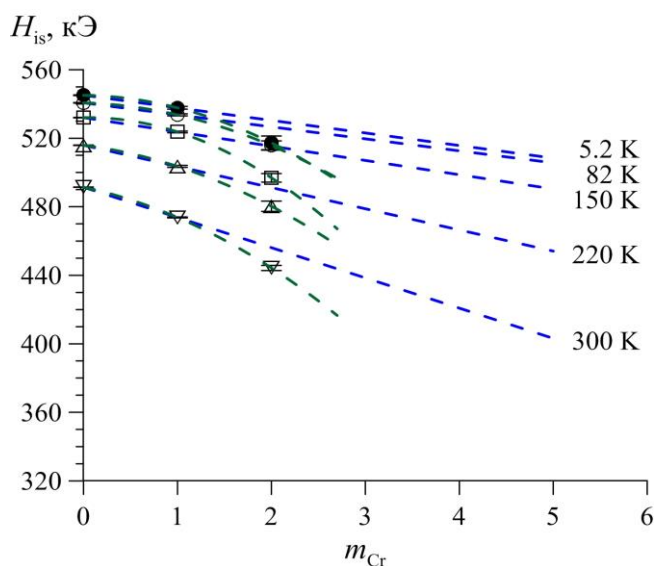
**Рис. 26.** Параметр ангармонизма  $m$  для замещенных ферритов  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.9-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  в зависимости от степени замещения  $x$  при разных температурах

12. Установлено, что замещение одного атома Fe на атом Sc, Cr или Mn в ближайшем окружении атома Fe приводит к уменьшению изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле, причем такое уменьшение тем больше, чем больше температура образца.

На рис. 27-30 представлены изотропные вклады  $H_{is}$  в сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в замещенных ферритах  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$  в зависимости от числа атомов примеси в ближайшей катионной координационной сфере атома Fe при  $5.2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ .

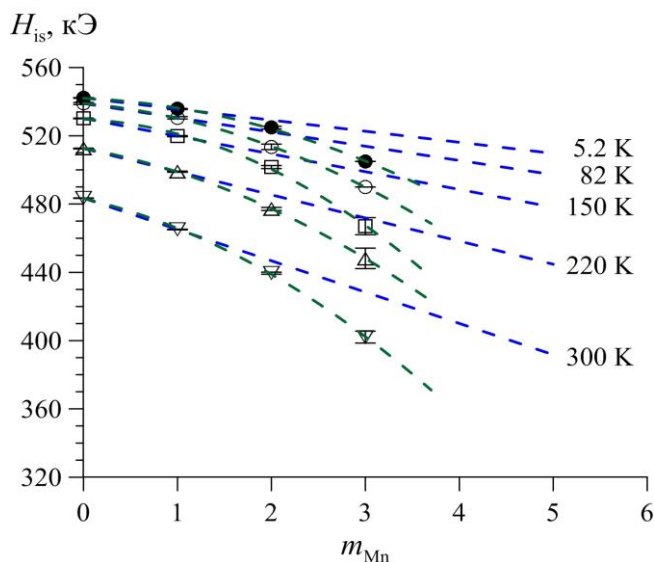


**Рис. 27.** Изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$  в зависимости от числа атомов Sc в ближайшей катионной координационной сфере атома Fe при  $5.2 \text{ K} \leq T$

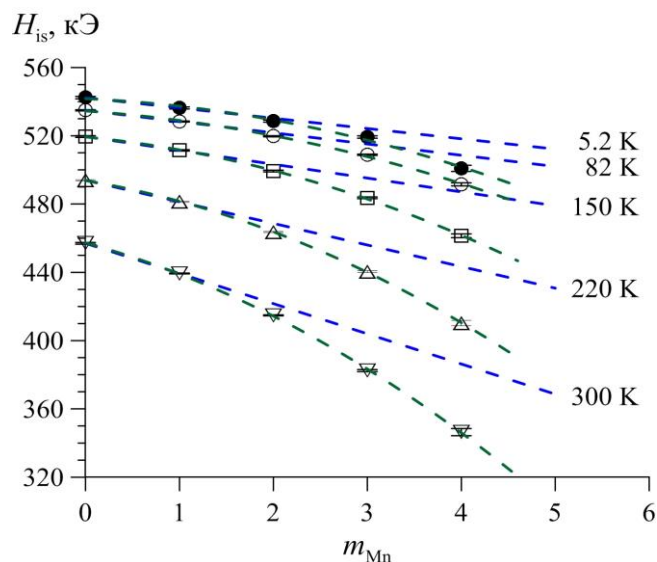


**Рис. 28.** Изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  в зависимости от числа атомов Cr в ближайшей катионной координационной сфере атома Fe при  $5.2 \text{ K} \leq T$





**Рис. 29.** Изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$  в зависимости от числа атомов Sc в ближайшей катионной координационной сфере атома Fe при  $5.2 \text{ K} \leq T$



**Рис. 30.** Изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$  в зависимости от числа атомов Cr в ближайшей катионной координационной сфере атома Fe при  $5.2 \text{ K} \leq T$

На рисунках хорошо видно, что замещение одного атома Fe на атом примеси приводит к тем большему уменьшению изотропного вклада, чем больше температура – от  $-6-8 \text{ кЭ}$  при  $5.2 \text{ K}$  до  $-18-23 \text{ кЭ}$  при  $300 \text{ K}$  (см. **табл. 3**). Заметим, что последующее замещение атомами примеси также приводит к большему уменьшению изотропного вклада (**рис. 27-30**).

**Табл. 3.** Изменение изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле при замещении одного атома Fe на атом примеси (Sc, Cr или Mn) в ближайшем окружении атома Fe

$T, \text{ K}$	$H_{is}(m_T = 1) - H_{is}(m_T = 0), \text{ кЭ}$			
	$\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$	$\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$	$\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$	$\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.10}\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$
5.2	$-7.7 \pm 0.6$	$-7.3 \pm 0.8$	$-6.5 \pm 0.4$	$-6.0 \pm 0.9$
82	$-8.6 \pm 0.6$	$-7.0 \pm 0.6$	$-8.3 \pm 0.9$	$-6.6 \pm 0.5$
150	$-11.20 \pm 0.5$	$-8.3 \pm 0.5$	$-10.4 \pm 0.4$	$-8.1 \pm 0.7$
220	$-16.09 \pm 0.4$	$-12.4 \pm 0.6$	$-13.6 \pm 0.5$	$-12.6 \pm 0.5$
300	$-23.00 \pm 0.3$	$-17.7 \pm 0.3$	$-18.3 \pm 0.3$	$-17.7 \pm 0.6$

13. Показано, что замещение одного атома Fe на атом Sc, Cr или Mn в ближайшем окружении атома Fe не приводит к заметному изменению анизотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле, квадрупольного смещения и сдвига мессбауэровской линии.

#### Цитируемая литература

1. Русаков В.С., Пресняков И.А., Гапочка А.М., Соболев А.В., Мацнев М.Е., Лекина Ю.О. Сверхтонкие взаимодействия примесных ядер  $^{57}\text{Fe}$  в мультиферроике  $\text{CuCrO}_2$ . // Известия РАН. Серия физическая, 2015, т. 79, № 8, с. 1091–1096.
2. Русаков В.С. Восстановление функций распределения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров локально неоднородных систем. // Известия РАН. Серия физическая, 1999, т. 63, № 7, с. 1389–1396.
3. 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, 2014, т. 100, в. 7, с. 518–524.

4. Matsnev M.E., Rusakov V.S. SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting. // AIP Conf. Proc., 2012, **1489**, 178–185.
5. Matsnev M.E., Rusakov V.S. Study of spatial spin-modulated structures by Mössbauer spectroscopy using SpectrRelax. // AIP Conf. Proc., 2014, **1622**, 40–49.
6. Русаков В.С., Пресняков И.А., Соболев А.В., Гапочка А. М., Мацнев М.Е., Белик А.А. Пространственно-модулированная магнитная структура  $\text{AgFeO}_2$ : мессбауэровское исследование на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . // Письма в ЖЭТФ, 2013, т. 98, в. 9, с. 613–619.
7. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Изд-во "Наука". 1971. 1032 с.
8. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. – М.: Мир. 1973. 119 с.
9. Keller H., Savic I.M. Mössbauer studies of the static and dynamic critical behavior of the layered antiferromagnets  $\text{RbFeF}_4$  and  $\text{KFeF}_4$ . // Phys. Rev. B., 1983, **28**, № 5, 2638–2652.
10. Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. Изд-во "Мир", М. 1968 г. 271 с.
11. Menil F. Systematic trends of the  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer isomer shifts in  $(\text{FeO}_n)$  and  $(\text{FeF}_n)$  polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X ( $\rightarrow \text{Fe}$ ) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge). // J. Phys. Chem. Solids, 1985, **46**, № 7, 763–789.
12. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы. 2000 – 431 с. ISBN 9965-9111-2-6.
13. Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T., Steichele E. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. // J. Phys. C: Solid State Phys., 1982, **15**, 4835-4846.
14. Sosnowska I., Schafer W., Kockelmann W., Andersen K.H., Troyanchuk I.O. Crystal structure and spiral magnetic ordering of  $\text{BiFeO}_3$  doped with manganese. // Appl. Phys. A, 2002, **74**, S1040–1042.
15. Звездин А.К., Пятаков А.П. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках. // УФН, 2004, т. 174, № 4, с. 465–470.

### **Степень новизны полученных результатов**

Изложенные в отчете результаты детальных исследований методами мессбауэровской спектроскопии влияния замещения атомов Fe атомами Sc, Mn и Cr на пространственную спин-модулированную структуру (ПСМС), а также сверхтонкие электрические и магнитные взаимодействия ядер  $^{57}\text{Fe}$  в мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$ , в широком диапазоне температур, включающем температуры их магнитных фазовых переходов, получены впервые.

Впервые для исследования замещенных ферритов висмута в работе применены разработанные и программно реализованные участниками данного проекта методы обработки и анализа мессбауэровских спектров в рамках модели несоразмерной ангармонической пространственной спин-модулированной структуры.

В результате проведенных исследований ферритов  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.9-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10$  и  $0.25$ ) и  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  впервые:

1. Показано, что примесные атомы Sc и Cr, как и атомы Mn (см. отчет 2014 г.) при исследованных концентрациях случайным образом распределяются по позициям атомов железа в структуре  $\text{BiFeO}_3$ .

2. Для всех исследованных ферритов определены температуры магнитного упорядочения и температурные области существования несоразмерной ангармонической ПСМС циклоидного типа. Установлено, что в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.9-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  с  $x = 0.05$  и  $0.10$  при температурах ниже температуры Нееля образуется несоразмерная ангармонически модулированная спиновая структура циклоидного типа, в которой участвуют атомы железа с различным катионным окружением. Для  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$  при температурах ниже 200 К ангармонически модулированная спиновая структура разрушается и переходит в антиферромагнитную спиновую структуру.

3. Установлены линейные корреляции между квадрупольным смещением компонент спектра и сверхтонким магнитным полем на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , обусловленные особенностями пространственной спиновой структуры.

4. Для температурных зависимостей среднего значения сверхтонкого магнитного поля определены параметры и критические индексы моделей спиновых волн, теории подобия, эффективного молекулярного поля.

5. В рамках однопараметрического описания колебательного спектра атомов Fe по температурным зависимостям среднего значения сдвига мессбауэровской линии определены эффективные температуры Дебая, значения которых находятся в интервале 420–435 К.

6. Показано, что при температурах, близких к температуре магнитного упорядочения (температуре Нееля), наблюдается релаксационное поведение мессбауэровских спектров – при приближении к температуре Нееля увеличиваются ширины резонансных линий и появляются вклады парамагнитного (суперпарамагнитного) типа.

7. В рамках модели ангармонически модулированной спиновой структуры циклоидного типа получены температурные зависимости изотропного и анизотропного вкладов в сверхтонкое магнитное поле в области расположения ядер  $^{57}\text{Fe}$ . Установлено, что анизотропные вклады  $H_{\text{ан}}$  с повышением температуры сначала (до  $\sim 300$  К) слабо возрастают, а затем убывают, стремясь к нулю в области температур 450 – 600 К.

8. Показано, что наблюдаемое в эксперименте значение анизотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле может быть объяснено только при учете анизотропии сверхтонкого магнитного взаимодействия ядра с электронами ионного остова собственного атома.

9. Для всех исследованных ферритов в температурных интервалах существования несоизмерной ПСМС определен параметр ангармонизма. Установлено, что при увеличении температуры (от 5.2 К) значения параметров ангармонизма практически постоянны до  $\sim 150$  К, а затем убывают, стремясь к нулю при  $\sim 350$  К.

10. При всех температурах существования несоизмерной ангармонической ПСМС в исследованных ферритах обнаружено увеличение параметра ангармонизма с замещением атомов Fe на атомы Sc, Cr или Mn в структуре  $\text{BiFeO}_3$ .

11. Установлено, что замещение одного атома Fe на атом Sc, Cr или Mn в ближайшем окружении атома Fe приводит к уменьшению изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле, при этом такое изменение тем больше, чем больше температура образца.

12. Показано, что замещение одного атома Fe на атом Sc, Cr или Mn в ближайшем окружении атома Fe не приводит к заметному изменению анизотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле, квадрупольного смещения и сдвига мессбауэровской линии.

### ***Сопоставление полученных результатов с мировым уровнем***

Среди мультиферроиков, обладающих одновременно магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочением, феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  занимает уникальное положение. Высокие температуры магнитного ( $T_N = 643$  К) и сегнетоэлектрического ( $T_C = 1103$  К) переходов обуславливают возможное его широкое практическое применение, основанное на магнитоэлектрических эффектах [1]. Наличие в  $\text{BiFeO}_3$  несоизмерной пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС) циклоидного типа [2] препятствует проявлению магнитоэлектрических эффектов. Для появления линейного магнитоэлектрического эффекта необходимо разрушить циклоидную магнитную структуру, не уменьшая в существенной степени высокие температуру Нееля и ферроэлектрическую температуру Кюри. Этого можно достичь, в частности, путем частичного замещения атомов Bi атомами редкоземельных элементов или атомов Fe другими атомами переходных 3d-элементов.

В последние годы было установлено, что частичное замещение атомов Fe на атомы переходных 3d-элементов приводит к заметному улучшению его электрических и магнитных свойств [3–16]. Эти результаты указывают на то, что мультиферроик  $\text{BiFeO}_3$  с небольшим количеством примеси переходных металлов может быть перспективным для использования в магнитоэлектрических устройствах. Именно поэтому вызывают повышенный интерес исследования ферритов висмута, допированных атомами переходных металлов.

Хорошо известно, что мессбауэровская спектроскопия (МС) эффективна при исследовании локальных состояний атомов и сверхтонких взаимодействий их ядер. Немногочисленные попытки использовать методы мессбауэровской спектроскопии для исследования замещенных ферритов на

основе мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  (см., например, [17-19]) не приводили к желаемым результатам, поскольку экспериментальные спектры анализировались в простейшей модели двух зеэмановских секстетов, которая не учитывала достаточно сложные особенности магнитной структуры ферритов. В недавних работах [20–22] было показано, что МС наряду с дифракцией нейтронов и ядерным магнитным резонансом является эффективным методом диагностики и исследования ПСМС. Методы МС, обладая чувствительностью к сверхтонкому квадрупольному взаимодействию ядра в возбужденном состоянии, позволяют получить информацию об особенностях ПСМС в мультиферроиках, в частности с достаточной точностью определять параметр ангармонизма ПСМС циклоидного типа [20].

Участниками настоящего проекта для исследования замещенных ферритов висмута впервые применены разработанные и программно реализованные методы обработки и анализа мессбауэровских спектров в рамках модели несоразмерной ангармонической пространственной спин-модулированной структуры [23] с учетом ближайшего катионного окружения мессбауэровских атомов. Впервые методами мессбауэровской спектроскопии проведены детальные исследования влияния замещения атомов Fe атомами Sc, Mn и Cr на ПСМС, а также сверхтонкие электрические и магнитные взаимодействия ядер  $^{57}\text{Fe}$  в мультиферроике  $\text{BiFeO}_3$ .

На втором этапе выполнения проекта (в 2015 г.) проведены исследования ферритов  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.9-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10$  и  $0.25$ ) и  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  в широком диапазоне температур, включающем температуры их магнитных фазовых переходов. Для всех исследованных ферритов определены температуры магнитного упорядочения (температуры Нееля) и температурные области существования несоразмерной ангармонической ПСМС циклоидного типа. Установлено, что в  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.9-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  с  $x = 0.05$  и  $0.10$  при температурах ниже температуры Нееля образуется несоразмерная ангармонически модулированная спиновая структура циклоидного типа, в которой участвуют атомы железа с различным катионным окружением. Для  $\text{Bi}^{57}\text{Fe}_{0.1}\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$  при температурах ниже 200 К ангармонически модулированная спиновая структура разрушается и переходит в антиферромагнитную спиновую структуру. Установлены линейные корреляции между квадрупольным смещением компонент спектра и сверхтонким магнитным полем на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , обусловленные особенностями пространственной спиновой структуры. Температурные зависимости сверхтонкого магнитного поля при низких температурах обработаны в рамках модели спиновых волн, при температурах, близких к температуре Нееля, – в рамках теории подобия (гипотезы скейлинга), и во всем диапазоне температур – модели эффективного молекулярного поля (функцией Бриллюэна). В результате определены параметры и критические индексы моделей. В рамках однопараметрического описания колебательного спектра атомов Fe по температурным зависимостям среднего значения сдвига мессбауэровской линии определены эффективные температуры Дебая, значения которых находятся в интервале 420–435 К. Показано, что при температурах, близких к температуре магнитного упорядочения, наблюдается релаксационное поведение мессбауэровских спектров. В рамках модели ангармонически модулированной спиновой структуры циклоидного типа получены температурные зависимости изотропного и анизотропного вкладов в сверхтонкое магнитное поле в области расположения ядер  $^{57}\text{Fe}$ . Установлено, что анизотропные вклады с повышением температуры сначала (до ~300 К) слабо возрастают, а затем убывают, стремясь к нулю в области температур 450 – 600 К. Проведен расчет дипольного вклада в сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в замещенных ферритах на основе  $\text{BiFeO}_3$ , который показал, что наблюдаемое в эксперименте значение анизотропного вклада может быть объяснено только при учете анизотропии сверхтонкого магнитного взаимодействия ядра с электронами ионного остова собственного атома. Для всех исследованных ферритов в температурных интервалах существования несоразмерной пространственной спин-модулированной структуры определен параметр ангармонизма. Установлено, что при увеличении температуры (от 5.2 К) значения параметров ангармонизма практически постоянны до ~ 150 К, а затем убывают, стремясь к нулю при ~ 350 К. При всех температурах существования несоразмерной ангармонической ПСМС обнаружено увеличение параметра ангармонизма с замещением атомов Fe на атомы примеси (Sc, Cr или Mn) в структуре  $\text{BiFeO}_3$ . Установлено, что замещение одного атома Fe на атом Sc, Cr или Mn в ближайшем окружении атома Fe приводит к

уменьшению изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле, при этом такое изменение тем больше, чем больше температура образца. Показано, что замещение одного атома Fe на атом Sc, Cr или Mn в ближайшем окружении атома Fe не приводит к заметному изменению анизотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле, квадрупольного смещения и сдвига мессбауэровской линии.

Все результаты, полученные в данной работе, принципиально новые и содержат уникальную информацию об особенностях ПСМС, о локальном структурном, валентном и магнитном состояниях атомов железа в исследованных мультиферроиках, и соответствуют мировому уровню.

#### Цитируемая литература

1. А.П. Пятаков, А.К. Звездин. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики. // УФН **182**, 593 (2012).
2. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E.J. Steichele. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. // Phys. C: Solid State Phys. **15**, 4835 (1982).
3. A.A. Belik, A.M. Abakumov, A.A. Tsirlin, J. Hadermann, J. Kim, G. Van Tendeloo, E. 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. **23**, 4505–4514 (2011).
4. Qingyu Xu, Zheng Wenb, Jinlong Gao, Di Wu, Shaolong Tang, Mingxiang Xu. The multiferroic properties of  $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$  films. // Physica B **406**, 2025 (2011).
5. Dai Y.R., Qingyu Xu, Xiaohong Zheng, Shijun Yuan, Ya Zhai, Mingxiang Xu. Magnetic properties of Ni-substituted  $\text{BiFeO}_3$ . // Physica B. 2012. V. 407. P. 560–563.
6. Ding B. Structural and Magnetic Properties of  $\text{Bi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$ . // Chinese Journal of Chemical Physics, 2012. V. 25. № 2. P. 204-208.
7. Xiwei Qi, Xiaoyan Zhang, Jianquan Qi, Heji Xu, Haifeng Wang. Preparation and Dielectric Properties of Cr Doped Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ . // Key Engineering Materials Vols. 512-515 (2012) pp 1240-1243
8. Sosnowska I., Azuma M., Przeniosło R., Wardecki D., Chen W., Oka K., and Shimakawa Yu. Crystal and Magnetic Structure in Co-Substituted  $\text{BiFeO}_3$ . // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 13269–13277.
9. Yogesh A. Chaudhari, Chandrashekhara M. Mahajan, Prashant P. Jagtap, Subhash T. Bendre. Structural, magnetic and dielectric properties of nano-crystalline Ni-doped  $\text{BiFeO}_3$  ceramics formulated by self-propagating high-temperature synthesis. // Journal of Advanced Ceramics **2**(2), 135 (2013).
10. V.A. Khomchenko, I.O. Troyanchuk, V. Sikolenko, J.A. Paixão. Weak ferromagnetic polar phase in the  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  multiferroics. // J Mater Sci. **48**, 3852 (2013).
11. Makoto Kubota, Kengo Oka, Hisato Yabuta, Kaoru Miura, and Masaki Azuma. Structure and Magnetic Properties of  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  and  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ . // Inorg. Chem. **52**, 10698 (2013).
12. Gonglan Ye, Jianmei Xu, José Antonio Alonso, Zhengxi Wang. Preparation of  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  Ceramics via a Simple Solid Method and Enhanced Multiferroic Properties. // Advanced Materials Research Vols, **631-632**, 452 (2013).
13. S.S. Arafat. Structural and magnetic properties of  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  synthesized samples. // Chin. Phys. B **23**, No. 6, 066101 (2014).
14. Chang Chun Chena, Chuan Fu YU, Zhong Hai Tanga, Zhi Xuan LIU and Yi Lin YAN . Study on the ferroelectric and magnetic properties of  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  polycrystalline ceramics dependence on the Mn content. // Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 15, No. 6, pp. 424-427 (2014).
15. C.A. Wang, H.Z. Pang, A.H. Zhang, X.B. Lu, X.S. Gao, M. Zeng, J.-M. Liu. Enhanced ferroelectric polarization and magnetization in  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$  ceramics. // Materials Research Bulletin **70**, 595 (2015).
16. Jing Chen, Haiyang Dai, Tao Li, Dewei Liu, Renzhong Xue, Huiwen Xiang, Zhenping Chen, Role of Mn Substitution in the Multiferroic Properties of  $\text{BiFeO}_3$  Ceramics. // J Supercond Nov Magn. Published online 16 May 2015.
17. F.Z. Qian, J.S. Jiang, D.M. Jiang, C.M. Wang, W.G. Zhang. Improved multiferroic properties and a novel magnetic behavior of  $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  nanoparticles. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials **322** (2010) 3127–3130.

18. Samar Layek, Santanu Saha, and H. C. Verma. Preparation, structural and magnetic studies on  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.0, 0.05$  and  $0.1$ ) multiferroic nanoparticles. // AIP Advances 3, 032140 (2013).
19. K. Sen and M. Singh. Structural and Magnetic Properties of Nano Multiferroic  $\text{BiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  Ceramics. // International Journal of Physics and Applications. Volume 6, Number 1 (2014), pp. 33-40.
20. В.С. Русаков, В.С. Покатилов, А.С. Сигов, М.Е. Мацнев, Т.В. Губайдулина. Диагностика пространственной спин-модулированной структуры методами ядерного магнитного резонанса и мессбауэровской спектроскопии. // Письма в ЖЭТФ **100**, 518 (2014).
21. V. Rusakov, V. Pokatilov, A. Sigov, M. Matsnev, T. Gubaidulina.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer Study of Spatial Spin-Modulated Structure in  $\text{BiFeO}_3$ . // Journal of Materials Science and Engineering B **4** (10) 302. (2014).
22. J. Landers, S. Salamon, M. Escobar Castillo, D.C. Lupascu, and H. Wende. Mossbauer Study of Temperature-Dependent Cycloidal Ordering in  $\text{BiFeO}_3$  Nanoparticles. // Nano Lett., **2014**, 14 (11), pp 6061–6065.
23. Matsnev M.E., Rusakov V.S. Study of spatial spin-modulated structures by Mössbauer spectroscopy using SpectrRelax. // AIP Conf. Proc. **1622**, 40-49 (2014).

### **Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта**

Твердофазный керамический синтез (с подобранными оптимальными значениями температуры и времени отжига) уникальных, обогащенных изотопом  $^{57}\text{Fe}$ , образцов феррита висмута, легированного атомами Sc, Mn и Cr.

Методы рентгеновской дифрактометрии применялись для анализа фазового состава и определения параметров решеток. Измерения проводились на современном дифрактометре Empyrean Panalytical в геометрии Брега-Брентано с излучением  $\text{CuK}_\alpha$ , с использованием двухкоординатного детектора Pixel3D. Обработка рентгенограмм проводилась с использованием программы HighScore Plus и базы данных ICDD PDF4.

Элементный анализ: портативный рентгеновский универсальный спектрометр СУР-01 «Реном» с программой рентгеновского флуоресцентного анализа для энергодисперсионных спектрометров (SmartXRF).

Методы мессбауэровской спектроскопии: мессбауэровские спектрометры (типа MS-1104 Em) и источники гамма-излучения ( $^{57}\text{Co}$  в матрице Rh), а также малогабаритный криогенный комплекс пр-ва ВНИИФТРИ, гелиевый криостат SHI-850-5 пр-ва JANIS RESEARCH и печь MBF-1100-TR пр-ва Wissenschaftliche Elektronik GMBH, позволившие нам измерить мессбауэровские спектры в диапазоне температур 5 – 700 К.

Методы обработки и анализа мессбауэровских спектров: современные оригинальные методы модельной расшифровки и восстановления распределения сверхтонких параметров спектров, реализованных участниками проекта в программе SpectrRelax. Отличительными особенностями использованной программы являются: возможность поэтапного комплексного применения различных методов обработки; использование априорной информации и варьирование в широких пределах модельных представлений об объекте исследования; оценка статистических ошибок и факторов корреляций искоемых параметров; наличие критериев правильности обработки данных.

Для выполнения проекта его участниками осуществлена программная реализация ряда моделей для обработки и анализа мессбауэровских спектров ядер в соединениях с пространственной спин-модулированной структурой:

1. модель волны спиновой и (или) зарядовой плотности – Spin/Charge Density Wave (SDW/CDW);
2. модель ангармонической спиновой модуляции – Anharmonic Spin Modulation (ASM);
3. модель спиральной магнитной структуры – Spiral-like Spin Structure (S-ISS).

При этом модель ангармонической спиновой модуляции (ASM) модифицирована для обработки мессбауэровских спектров при произвольном комбинированном (магнитном и электрическом) сверхтонком взаимодействии.

В процессе выполнения работы использовались методы, реализованные участниками проекта ранее в программном комплексе MStools:

- расчета тензора градиента электрического поля на ядре, квадрупольного смещения резонансных линий и дипольного вклада в сверхтонкое магнитное поле;
- обработки температурных зависимостей площади и сдвига мессбауэровской линии в дебаевском и эйнштейновском приближениях колебательного спектра резонансного атома;
- обработки температурных зависимостей сверхтонкого магнитного поля в рамках теории подобия, теории спиновых волн и модели эффективного молекулярного поля.

Оригинальными моментами в данной работе являются:

- 1) экспериментальные образцы обогащенных атомами  $^{57}\text{Fe}$  ферритов висмута, легированных атомами Sc ( $x = 0.05$ ), Mn ( $x = 0.05, 0.10, 0.25$ ) и Cr ( $x = 0.05$ );
- 2) измерения мессбауэровских спектров в широком диапазоне температур (5.2 – 675 K), включающем температуру магнитного фазового перехода;
- 3) применение современных оригинальных методов и программ для обработки и анализа мессбауэровских спектров.

### **Библиографический список всех публикаций по Проекту, опубликованных в 2015 году**

Статьи в научных изданиях

1. 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. 771–774. <http://dx.doi.org/10.7868/S0367676515060319>.

Rusakov V.S., Pokatilov V.S., Sigov A.S., Matsnev M.E., and Gubaidulina T.V. Temperature Investigations of the Spatial Spin-Modulated Structure of Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  by Means of Mössbauer Spectroscopy. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, 2015, Vol. 79, No. 6, pp. 708–711. <http://dx.doi.org/10.3103/S1062873815060271>.

2. Русаков В.С., Пресняков И.А., Гапочка А.М., Соболев А.В., Мацнев М.Е., Лекина Ю.О. Сверхтонкие взаимодействия примесных ядер  $^{57}\text{Fe}$  в мультиферроике  $\text{CuCrO}_2$ . // Изв. РАН. Серия физическая, 2015, т. 79, № 8, с. 1091-1096. <http://dx.doi.org/10.7868/S036767651508027X>.

Rusakov V.S., Presnyakov I.A., Gapochka A.M., Sobolev A.V., Matsnev M.E., and Lekina Yu.O.. Hyperfine Interactions of  $^{57}\text{Fe}$  Impurity Nuclei in Multiferroic  $\text{CuCrO}_2$ . // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, 2015, Vol. 79, No. 8, pp. 971–975. <http://dx.doi.org/10.3103/S1062873815080249>.

3. Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С., Мацнев М.Е., Гапочка А.М., Киселева Т.Ю., Комаров А.Е., Шатохин М.С., Макарова А.О. Мессбауэровские исследования мультиферроиков  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 0.05$ ). // Изв. РАН. Серия физическая, 2015, т. 79, № 8, с. 1097-1100. <http://dx.doi.org/10.7868/S0367676515080281>.


Rusakov V.S., Pokatilov V.S., Sigov A.S., Matsnev M.E., Gapochka A.M., Kiseleva T.Yu., Komarov A.E., Shatohin M.S., and Makarova A.O. Mössbauer Studies of  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.05$ ) Multiferroics. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, 2015, Vol. 79, No. 8, pp. 976–979. <http://dx.doi.org/10.3103/S1062873815080250>.

4. В.С. Русаков, В.С. Покатилов, А.С. Сигов, М.Е. Мацнев, А.М. Гапочка, Т.Ю. Киселева, А.Е. Комаров, М.С. Шатохин, А.О. Макарова. Пространственная спин-модулированная структура и сверхтонкие взаимодействия ядер  $^{57}\text{Fe}$  в мультиферроиках  $\text{BiFe}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$  ( $\text{T} = \text{Sc}, \text{Mn}$ ;  $x=0, 0.05$ ). // Физика твердого тела, 2016, том 58, вып. 1, с. 102-107. <http://journals.ioffe.ru/ftt/2016/01/>

### **Дорогостоящие вычислительная техника и научное оборудование, приобретенные на средства Фонда:**

Мессбауэровский источник  $^{57}\text{Co}$  в матрице Rh активностью 50 мКи – 156468,00 руб.

Руководитель проекта,  
доктор физ.-мат. наук, профессор В.С. Русаков



21.12.2015