

На правах рукописи

Коновалова Анастасия Олеговна

ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ И ВАЛЕНТНЫХ
СОСТОЯНИЙ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ
СОЕДИНЕНИЯХ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ПРИ $x = 0 \div 1$

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования Московском государственном техническом университете радиотехники, электроники и автоматики.

Научный руководитель: Покатилов Вячеслав Серафимович,
доктор физико-математических наук,
профессор, МГТУ МИРЭА

Официальные оппоненты: Русаков Вячеслав Серафимович, доктор
физико-математических наук, профессор,
МГУ им. М.В. Ломоносова

Черепанов Валерий Михайлович, доктор
физико-математических наук, ведущий
научный сотрудник, Национальный
исследовательский центр «Курчатовский
институт»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Физико-
технологический институт Российской
академии наук

Защита состоится «19» июня 2012 года в __ часов на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук по адресу: 119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИК РАН.

Автореферат разослан «__» _____ 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.114.01
кандидат физико-математических наук

В.М. Каневский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Современное развитие микроэлектроники требует создания новых материалов с широким диапазоном физических свойств. В настоящее время значительный интерес исследователей вызывает класс материалов, которые получили название - мультиферроики. Эти вещества обладают одновременно двумя или более параметрами порядка. Наибольший интерес представляют мультиферроики, проявляющие одновременно магнитное и электрическое упорядочение (магнитные сегнетоэлектрики). Связь между магнитной и электрической подсистемами в мультиферроиках, проявляющаяся в виде магнитоэлектрических эффектов, позволяет с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами материала и, наоборот, осуществлять модуляцию электрических свойств магнитным полем. Современные исследования ряда мультиферроиков указывают на перспективность таких материалов для создания сенсоров магнитного поля, устройств записи/считывания информации, устройств спинтроники, СВЧ и других приборов. Поэтому задача синтеза и исследования мультиферроиков является современной и актуальной.

Одним из наиболее перспективных мультиферроиков является феррит висмута BiFeO_3 , что в значительной мере связано с его рекордно высокими температурами (намного выше комнатной температуры) сегнетоэлектрического и антиферромагнитного фазовых переходов. Однако магнитоэлектрические взаимодействия в объемных образцах чистого BiFeO_3 невелики. Это обусловлено наличием в BiFeO_3 пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС) циклоидного типа, обнаруженной методом нейтронографии. Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию феррита висмута и соединений на его основе, целый ряд вопросов, касающихся этих материалов, остается открытым. Прежде всего, нерешенной остается проблема обнаружения и исследования ПСМС, присутствующей в чистом феррите висмута, различными экспериментальными методами. Возможность применения методов ядерного магнитного и ядерного гамма (эффект Мессбауэра) резонансов для обнаружения и исследования ПСМС в мультиферроиках на основе BiFeO_3 , остается мало изученной.

Как отмечается во многих работах, разрушение ПСМС в соединении BiFeO_3 должно приводить к усилению магнитоэлектрического эффекта и спонтанной намагниченности, вызванной слабым ферромагнетизмом. Этот эффект наблюдается, например, при замещении трехвалентных ионов Bi редкоземельными и щелочноземельными ионами. Исследование влияния замещения трехвалентных ионов висмута двухвалентными ионами стронция в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ на кристаллическую структуру, существование ПСМС в этих перовскитах, а также на локальные магнитные и валентные состояния ионов железа практически не изучено и является актуальной задачей для понимания физических свойств мультиферроиков и поиска новых перспективных материалов на основе BiFeO_3 .

Цель работы. Цель работы заключалась в исследовании влияния замещения трехвалентных ионов висмута на двухвалентные ионы стронция в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ при $x = 0.07, 0.1, 0.25, 0.35, 0.5, 0.67, 0.9, 1$ на кристаллическую структуру, локальные валентные, магнитные и кристаллографические состояния ионов железа методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и эффекта Мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe .

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Определить оптимальные время и температуру отжига для получения однофазных образцов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0 \div 1$). Синтезировать однофазные образцы методом твердотельного синтеза.

2. Определить тип кристаллической структуры и параметры решетки исследуемых образцов во всем диапазоне концентраций методом рентгенографического анализа. Установить концентрационные границы структурного фазового перехода из ромбоэдрической фазы в кубическую.

3. Исследовать влияние релаксационных динамических эффектов на форму спектра ЯМР мультиферроика BiFeO_3 на ядрах ^{57}Fe в присутствии ПСМС.

4. Установить концентрационную область существования ПСМС в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$.

5. Исследовать влияние замещения трехвалентных ионов висмута двухвалентными ионами стронция на локальные валентные, магнитные и кристаллографические состояния ионов железа.

Научная новизна.

1. Впервые синтезированы однофазные образцы системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ методом твердофазного синтеза во всем диапазоне концентраций (при $x = 0 \div 1$).

2. Впервые методом ЯМР обнаружено, что в BiFeO_3 при 4.2 К присутствует невозмущенная (без ангармонизма) ПСМС циклоидного типа.

3. Впервые определены характерные параметры сверхтонких взаимодействий (сверхтонкие поля, сдвиги центра мессбауэровского спектра и квадрупольные сдвиги) для ионов железа в BiFeO_3 в присутствии ПСМС.

4. Впервые установлена концентрационная область существования ромбоэдрической кристаллической структуры при $x = 0 - 0.1$ в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$.

5. Впервые методом эффекта Мёссбауэра установлено, что замещение ионов Bi^{3+} на ионы Sr^{2+} в количестве $x = 0.07$ приводит к разрушению ПСМС в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$.

6. Установлено, что замещение ионов Bi^{3+} на ионы Sr^{2+} в количестве $x = 0.07$ приводит к тому, что кроме ионов Fe^{3+} в октаэдрических позициях, появляются ионы Fe^{3+} в тетраэдрическом кислородном окружении.

7. Установлено, что выше температуры Нееля в образцах системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ при $x = 0.07 - 0.67$ существуют два неэквивалентных кристаллографических состояния ионов железа, соответствующих ионам Fe^{3+} в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении.

Научная и практическая значимость.

Впервые в результате анализа ЯМР и мёссбауэровских данных, установлены параметры сверхтонких взаимодействий, характерные для ПСМС в феррите висмута. Это позволяет говорить о практической применимости мёссбауэровской спектроскопии для получения достоверной информации о локальных магнитных, валентных и кристаллографических неэквивалентных состояниях ионов железа в перовските BiFeO_3 в присутствии ПСМС.

Впервые было проведено исследование влияния динамических релаксационных эффектов на форму спектра ЯМР в BiFeO_3 . Установлено, что в BiFeO_3 присутствует невозмущенная (без ангармонизма) ПСМС при гелиевых температурах. Определено влияние гетеровалентного замещения трехвалентных ионов висмута двухвалентными ионами стронция в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0 \div 1$) на локальные магнитные, валентные и кристаллографические состояния ионов железа.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Установлено, что в BiFeO_3 при 4.2 К существует невозмущенная (без ангармонизма) ПСМС циклоидного типа.

2. Определены характерные параметры сверхтонких взаимодействий (сверхтонкие поля, сдвиги центра мессбауэровского спектра и квадрупольные сдвиги) для ионов железа в BiFeO_3 в присутствии ПСМС.

3. Замещение ионов Bi^{3+} на ионы Sr^{2+} в количестве $x = 0.07$ приводит к разрушению ПСМС в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$.

4. Замещение ионов Bi^{3+} на ионы Sr^{2+} уже при содержании стронция $x=0.07$ приводит к появлению ионов Fe^{3+} в тетраэдрическом кислородном окружении (помимо ионов Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении).

5. Выше T_N при содержании стронция $0.07 \leq x \leq 0.67$ существуют два неэквивалентных кристаллографических состояния ионов Fe^{3+} , соответствующие ионам Fe^{3+} в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении.

6. Образование двух состояний ионов Fe^{3+} в октаэдрическом и одного состояния в тетраэдрическом кислородном окружении с существенно различными магнитными сверхтонкими полями в результате замещения ионов Bi^{3+} на ионы Sr^{2+} при $x = 0.07-0.67$ обусловлено различием длин и углов связи $\text{Fe}_o\text{-O-Fe}_o$, $\text{Fe}_o\text{-O-Fe}_t$, $\text{Fe}_t\text{-O-Fe}_t$, связанным с появлением ионов Fe^{3+} в тетраэдрическом кислородном окружении.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: 12-м и 14-м Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO-12, 14) (Ростов-на-Дону, Россия, 2009, 2011); Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» INTERMATIC-2010, 2011 (Москва, Россия, 2010, 2011); Moscow International Symposium on Magnetism (MISM) (Москва, Россия, 2011).

Публикации и личный вклад автора. По результатам исследований,

представленных в диссертационной работе, опубликовано 8 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных списком ВАК, 4 статьи в сборниках трудов международных конференций.

Автор принимал непосредственное участие в планировании, подготовке и проведении экспериментов, обработке и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций.

Лично автором выполнялись синтез поликристаллических образцов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ при $x = 0 \div 1$ методом твердофазного синтеза, подготовка образцов для проведения мёссбауэровских исследований; подготовка и проведение ЯМР и мёссбауэровских исследований; обработка экспериментальных мёссбауэровских спектров с помощью специализированного пакета программ MSTools.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав с выводами, общих выводов, списка литературы из 89 наименований. Диссертация изложена на 184 страницах, включая 50 рисунков и 15 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулирована цель исследований, представлена их научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации представлен анализ литературных данных, посвященных исследованию как чистого феррита висмута, так и соединений на его основе, методами нейтронографии, ЯМР и мёссбауэровской спектроскопии; проведен анализ основных проблем и сформулированы задачи исследования.

Отличительной особенностью мультиферроика BiFeO_3 является появление сегнетоэлектрического и антиферромагнитного упорядочения при сравнительно высоких температурах ($T_C = 1120\text{K}$ и $T_N = 640\text{K}$). Кристаллическая структура BiFeO_3 описывается ромбоэдрической пространственной группой $R\bar{3}c$, в которой центр инверсии отсутствует [1]. Методом нейтронографии было установлено, что это соединение обладает ПСМС циклоидного типа с периодом $\lambda = 620 \pm 20 \text{ \AA}$, несоразмерным периоду кристаллической решетки [2]. В такой структуре вектор антиферромагнетизма L поворачивается в плоскости, содержащей ось третьего порядка ромбоэдрической ячейки BiFeO_3 , с волновым вектором, перпендикулярным этой оси. Экспериментальное подтверждение существования ПСМС в BiFeO_3 было получено методом ЯМР на ядрах ^{57}Fe в работе [3], а также был рассчитан профиль линии поглощения ЯМР в присутствии ПСМС для случая аппроксимации локальной формы линии δ -функцией. В работе [4] спектр ЯМР в BiFeO_3 был проанализирован по модели [3] и асимметрия в распределении амплитуды сигнала эха по спектру объяснялась присутствием ангармонизма в ПСМС. Однако в работах [3, 4] не рассматривалось влияние релаксационных динамических эффектов на форму спектра ЯМР.

Сравнение ЯМР данных с результатами исследований методом эффекта Мёссбауэра, в которых мёссбауэровские спектры BiFeO_3 представлялись в виде двух парциальных спектров, показывает, что полученные значения магнитных сверхтонких полей (СТП) в этих работах не соответствуют значениям СТП, полученных из ЯМР исследований [5, 6]. Соответственно открытым остается вопрос о возможностях мёссбауэровской спектроскопии для получения достоверной информации о локальных магнитных, валентных и кристаллографических неэквивалентных состояниях ионов железа в перовските BiFeO_3 в присутствии ПСМС.

Был проведен анализ литературных данных, посвященных исследованию феррита висмута, легированного щелочноземельными ионами, в том числе ионами стронция. В литературе имеются данные согласно которым, при замещении ионов висмута на ионы щелочноземельных элементов происходит изменение кристаллической структуры и разрушение ПСМС [7, 8]. Однако неясным остается вопрос о концентрационной границе структурного фазового перехода и концентрационной области существования ПСМС.

В результате проведенного анализа были определены основные цели и задачи диссертационной работы: исследовать влияние динамических релаксационных эффектов на форму спектра ЯМР BiFeO_3 в присутствии ПСМС; определить концентрационные границы структурного фазового перехода в перовскитоподобных соединениях $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0 \div 1$), определить влияние замещения ионов Bi^{3+} ионами Sr^{2+} на ПСМС; исследовать локальные валентные, магнитные и кристаллографические состояния ионов железа методом эффекта Мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe в соединениях системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ при $x = 0 \div 1$ в широком диапазоне температур.

Во второй главе представлено описание используемых в работе экспериментальных методов. В **разделе 2.1** описан метод приготовления поликристаллических образцов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0 \div 1$) с помощью твердофазного синтеза. Все образцы обогащались стабильным изотопом ^{57}Fe в количестве 95% и 10% для образца BiFeO_3 и 10% для образцов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0.07 - 1$). В ходе экспериментов было установлено, что для получения однофазных образцов с различным содержанием стронция необходимы различные режимы термообработки.

В **разделе 2.2** приводится описание методики мёссбауэровского эксперимента и методов обработки экспериментальных данных. В **разделе 2.2.1** дано краткое описание теории эффекта Мёссбауэра, лежащего в основе метода мёссбауэровской спектроскопии. Рассматриваются параметры сверхтонких взаимодействий (сдвиг центра мёссбауэровского спектра δ , квадрупольный сдвиг ε , сверхтонкое магнитное поле H), важные для дальнейшего изложения.

В **разделе 2.2.2** приведено описание измерительного оборудования, основных методик измерения эффекта Мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe .

Мёссбауэровский эксперимент проводился в геометрии поглощения в режиме постоянных ускорений с пилообразной формой временной зависимости доплеровской скорости движения поглотителя относительно источника с помощью мёссбауэровского спектрометра *MS1104em* (разработка НИИ Физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону). Мёссбауэровские исследования проводились в диапазоне температур 87 - 925 К.

В разделе 2.2.3 приводится описание различных методов обработки мессбауэровских спектров и анализа их параметров. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров были использованы методы восстановления функций распределения сверхтонких параметров (программа *DISTR1*) и модельной расшифровки (программа *SPECTR*). Обработка температурных зависимостей сверхтонких полей была проведена с использованием программы *FIELD*. Обработка температурных зависимостей сдвигов мёссбауэровской линии была выполнена с помощью программы *DYNAMICS*. Все выше перечисленные расчетные программы реализованы в программном комплексе *MSTools* [9].

В разделе 2.3 описан метод ЯМР спектроскопии. В разделе 2.3.1 дано краткое описание физических основ эксперимента по ЯМР. В разделе 2.3.2 рассмотрены релаксационные процессы (продольная и поперечная релаксация). В разделе 2.3.3 описан метод измерения спектров ЯМР и измерения времени поперечной релаксации T_2 - метод «спинового эха».

В третьей главе представлены экспериментальные результаты рентгенографических исследований кристаллической структуры перовскитоподобных соединений системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0 \div 1$); результаты исследований локальных магнитных, валентных и кристаллографических состояний ионов железа в образцах системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0 \div 1$) методами ЯМР и эффекта Мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe .

Кристаллическая структура образцов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0, 0.07, 0.1, 0.14, 0.25, 0.35, 0.5, 0.67, 0.9, 1$) исследовалась методом рентгенографии в ЦНИИчермет им. И.П.Бардина. Рентгенографический анализ показал, что все исследуемые образцы являются однофазными. При замещении ионов Bi^{3+} на ионы Sr^{2+} вплоть до содержания стронция $x = 0.1$ кристаллическая структура остается ромбоэдрической, подобно кристаллической структуре BiFeO_3 . Установлено, что при содержании стронция $x \geq 0.14$ образцы имеют кубическую структуру. Параметры решетки a и угол α_{rh} в рамках ромбоэдрической структуры практически не изменяются. Для образцов с кубической структурой при $x = 0.14 - 1$ наблюдается практически линейное уменьшение параметра решетки a при увеличении содержания стронция. Уменьшение параметра решетки связано с дефицитом кислорода в этих соединениях.

Исследования методом ЯМР проводились на двух образцах BiFeO_3 , обогащенных стабильным изотопом ^{57}Fe в количестве 95% (образец 1) и 10% (образец 2). Измерения были выполнены методом импульсного ЯМР (ядерного спинового эха) при 4.2 К. Амплитуда эхо возбуждалась двумя высокочастотными (ВЧ) импульсами при помощи последовательности

$t_1 - t - t_2$, где t_1 и t_2 – длительности ВЧ импульсов, а t – интервал между ними. На рис. 1 представлены спектры ЯМР при разных значениях амплитуды h_1 ВЧ поля для образца 1 и образца 2. Спектры состоят из двух пиков разной интенсивности и плато между ними. Исследования показали, что в зависимости от уровня возбуждения эхо (величины h_1) и длительности ВЧ импульсов t_1 и t_2 , а также интервала t , спектр ЯМР может иметь разную форму и разные соотношения между интенсивностями пиков в максимумах, при этом значения резонансных частот для первого и второго пика практически не изменяются. Сравнение спектров ЯМР для образцов 1 и 2 показывает, что уменьшение содержания стабильного изотопа ^{57}Fe приводит к улучшению разрешения в спектре. Также было установлено, что при большом содержании изотопа ^{57}Fe всегда существует сильная асимметрия в распределении интенсивностей.

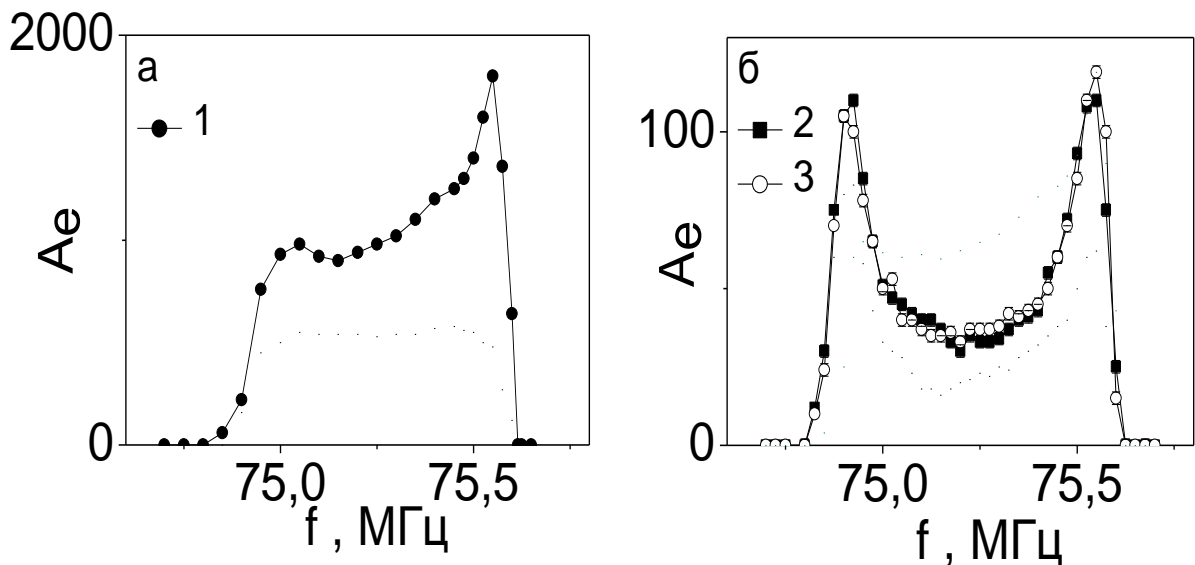


Рис. 1. а) - спектр ЯМР на ядрах ^{57}Fe в перовските BiFeO_3 (образец 1) при 4.2 К. Использовалась последовательность из двух ВЧ импульсов длительностью 10 – 100 - 12 мкс и амплитудой ВЧ импульса $h_1 = 3.0$ Э (1). б) - спектры ЯМР на ядрах ^{57}Fe перовскита BiFeO_3 в образце 2 при 4.2К. Использовалась последовательность из двух ВЧ импульсов длительностью, 10 - 100 - 22 мкс ($h_1 = 1.8$ Э) (2), 10.4-100-22.6 мкс ($h_1 = 3$ Э) (3).

Были построены зависимости амплитуд эхо A_{e1} и A_{e2} при частотах, соответствующих максимумам эхо в спектре ЯМР, от интервала t между двумя ВЧ импульсами при амплитуде ВЧ магнитного поля $h_1 \sim 3.0$ Э, создающих максимальные значения эхо в пиках 1 и 2 спектра ЯМР. При увеличении t интенсивность первого пика A_{e1} относительно второго пика A_{e2} существенно уменьшатся, а при экстраполяции их к $t = 0$ значения A_{e1} и A_{e2} почти сравниваются. Этот эффект обусловлен разными временами поперечной релаксации T_2 (разные наклоны зависимостей A_{e1} и A_{e2}) в области частот первого и второго пика. Полученные данные показывают, что имеется существенный вклад поперечного времени релаксации в форму спектра ЯМР, в величину отношения амплитуд эхо в максимумах спектра ЯМР. Таким

образом, из данных ЯМР следует, что в BiFeO_3 при 4.2 К присутствует невозмущенная (без ангармонизма) ПСМС циклоидного типа. Недавно существование гармонической невозмущенной ПСМС в BiFeO_3 были подтверждено методом нейтронографии в работе [10].

Для определения параметров сверхтонких взаимодействий, соответствующих состояниям ионов железа в феррите висмута в присутствии ПСМС, сравним распределения $P(H)$, измеренного методами ЯМР и эффекта Мёссбауэра. Спектр ЯМР, измеренный при 77 К, был представлен как распределение СТП $P(H)$ путем перерасчета резонансных частот в резонансные поля. Спектр ЯМР содержит два острых пика при $H_{\perp} = 542.2 \pm 0.2$ кЭ и $H_{\parallel} = 547.3 \pm 0.2$ кЭ и плато между ними. Ширина распределения СТП $\Delta P(H)$ на уровне полувысоты равна $\Delta P(H) = 6.5 \pm 0.2$ кЭ.

На рис. 2 приводятся мёссбауэровские спектры при 87 К (2.1) и комнатной температуре (2.3) для BiFeO_3 и результаты восстановления функции распределения СТП по программе DISTRI (2.2) и (2.4). Экспериментальные мёссбауэровские спектры узкие, но, согласно данным ЯМР, содержат распределения сверхтонких полей с двумя максимумами при H_{\perp} и H_{\parallel} ($H_{\perp} < H_{\parallel}$).

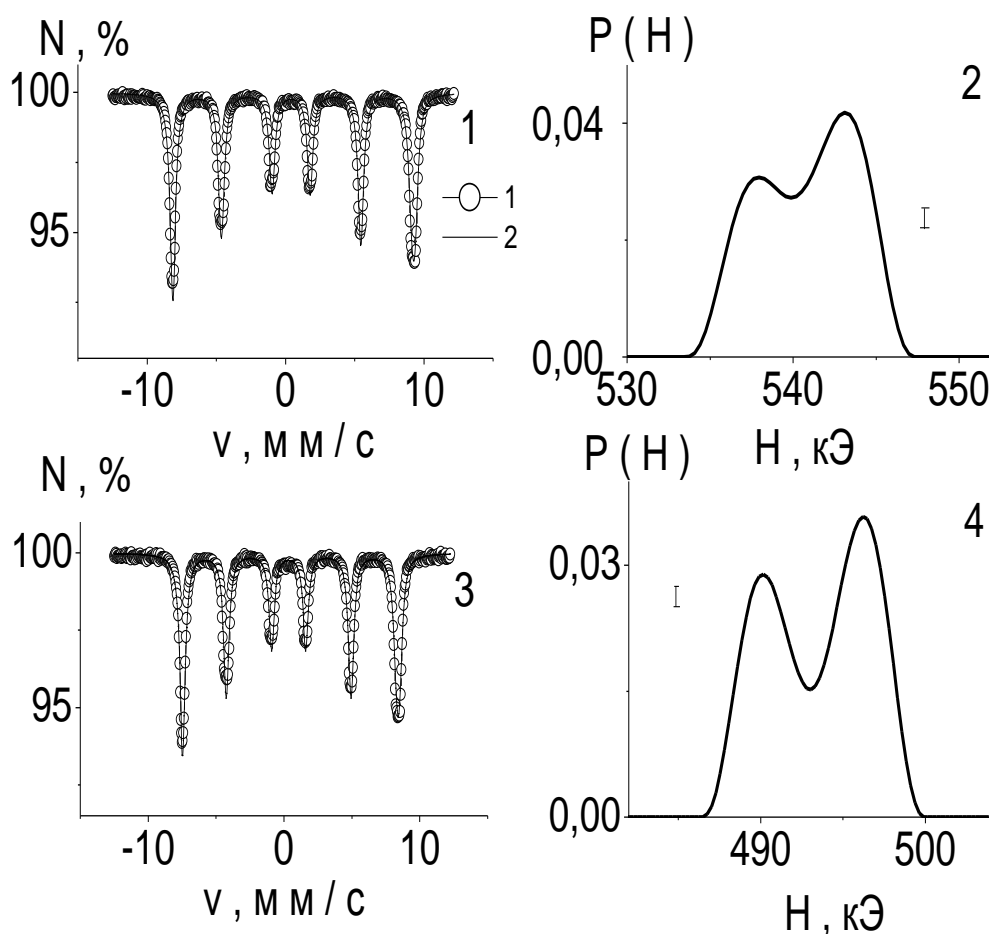


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры BiFeO_3 (экспериментальные точки 1, линии 2 - результаты обработки) при 87 К (2.1) и комнатной температуре (2.3); Восстановленные функции распределения сверхтонких полей $P(H)$ по программе DISTRI при 87 К (2.2) и комнатной температуре (2.4).

Для определения параметров сверхтонких взаимодействий была выполнена модельная расшифровка спектров по программе SPECTR, значения СТП H_{\perp} и H_{\parallel} на ядрах ^{57}Fe фиксировались (значения СТП в процессе модельной обработки не менялись), а сдвигов центра мёссбауэровского спектра и квадрупольных сдвигов варьировались. Значения сверхтонких параметров, полученных двумя методами (ЯМР и эффекта Мёссбауэра) приведены в таблице 1. Значения квадрупольных сдвигов для двух состояний ионов железа значительно различаются, например, при 295 К $\varepsilon_{\perp} = -0.073$ и $\varepsilon_{\parallel} = 0.141$ мм/с. Разница в значениях и знаках ε обусловлена вариациями угла между главными осями тензора градиента электрического поля (ГЭП) и направлением спина. Отношения ε_{\parallel} и ε_{\perp} близко к величине **-2**, что подтверждает, что угол между тензором ГЭП и легкой осью намагничивания составляет 0 и 90° для двух положений магнитных моментов ионов железа Fe^{3+} в максимумах спектра. Таким образом, были определены характерные параметры сверхтонких взаимодействий для ионов железа в BiFeO_3 в присутствии ПСМС.

Таблица 1

Параметры сверхтонких взаимодействий (H – сверхтонкие поля, δ – сдвиги центра мёссбауэровского спектра, ε – квадрупольные сдвиги) в мультиферроике BiFeO_3 , полученные методами ЯМР и эффекта Мёссбауэра.

Метод измерения	T, К	H_{\perp} (± 0.2), кЭ	H_{\parallel} (± 0.2), кЭ	ε_{\perp} (± 0.005) мм/с	ε_{\parallel} (± 0.005) мм/с	δ_{\perp} (± 0.005) мм/с	δ_{\parallel} (± 0.005) мм/с
Эффект Мёссбауэра	295	491.4	496.5	-0.073	0.141	0.397	0.401
	87	539.4	544.5	-0.090	0.160	0.512	0.510
ЯМР	77	542.2	547.3				
	4.2	543.5	548.0				

Далее представлены результаты исследования влияния замещения трехвалентных ионов висмута двухвалентными ионами стронция на ПСМС в перовскитах системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ при $x = 0, 0.07, 0.1$ с помощью методов ЯМР и мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe . На рис. 3 приведены мёссбауэровские спектры и восставленные функции распределений сверхтонких полей при 87 К для образцов BiFeO_3 (1, 2), $\text{Bi}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{FeO}_3$ (3, 4), $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ (5, 6). Восстановленные функции распределения СТП $P(H)$ при 87 К для образцов $\text{Bi}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{FeO}_3$ (4), $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ (6) состоят из интенсивного и двух относительно слабых пиков в области меньших СТП. Следует отметить, что среднее СТП интенсивного пика совпадает со средним СТП для октаэдрических состояний ионов Fe^{3+} в BiFeO_3 . Из рис. 3 следует, что при замещении трехвалентных ионов висмута на двухвалентные ионы стронция изменилась форма распределений $P(H)$ – отсутствуют два

характерных пика; ширина распределений СТП $\Delta P(H)$ значительно увеличилась (в 2 раза).

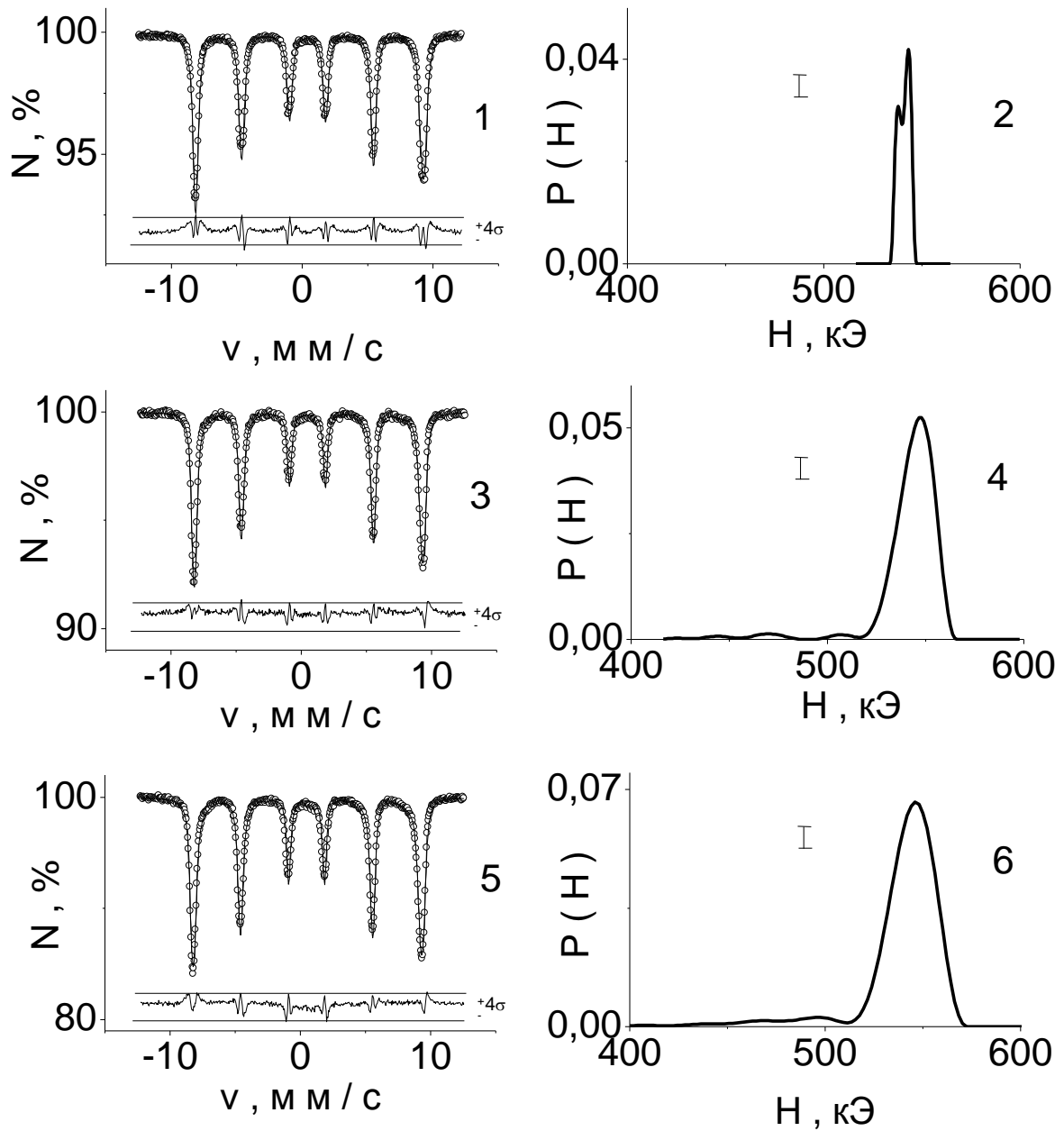


Рис. 3. Мёссбауэровские спектры образцов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0$ (1), $x = 0.07$ (2), $x = 0.1$ (3) при $T = 87$ К: точки - экспериментальные данные, сплошные линии - результаты восстановления функции сверхтонких полей по программе DISTRI, под спектрами приведена разница между экспериментальными спектрами и результатами восстановления функции сверхтонких полей по программе DISTRI (где σ - среднеквадратичное отклонение). Восстановленные функции распределения сверхтонких полей $P(H)$ для $x = 0$ (2), $x = 0.07$ (4), $x = 0.1$ (6).

Значения квадрупольных сдвигов для состояний ионов железа, соответствующих интенсивному пику в распределении $P(H)$, малы и лежат в диапазоне большем нуля. Следовательно, в образцах легированных стронцием не соблюдается отношение для квадрупольных сдвигов близкое к

-2, которое наблюдалось в чистом феррите висмута. Сравнение формы и ширины распределения СТП, а также значений СТП и квадрупольных сдвигов для образцов $\text{Bi}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ с соответствующими параметрами, наблюдаемыми в BiFeO_3 , указывает на разрушение ПСМС в исследуемых перовскитах.

Для того чтобы подтвердить разрушение ПСМС, были выполнены ЯМР исследования образцов $\text{Bi}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$. ЯМР исследования были выполнены в МГУ им. М.В. Ломоносова группой профессора А.А Гиппиуса. При замещении ионов висмута на ионы стронция форма спектров ЯМР изменилась, стала широкой и куполообразной, характерной для образцов с однородной спиновой структурой. Данные ЯМР также подтверждают результаты мёссбауэровских исследований в представленной работе. Совместное использование методик мёссбауэровской спектроскопии и ЯМР для исследования локальной магнитной структуры железосодержащих металлооксидов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.07, 0.1$) показало, что при замещении трехвалентных ионов висмута на двухвалентные ионы стронция ПСМС разрушается уже при содержании стронция $x = 0.07$. Стоит отметить, что разрушение ПСМС в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ происходит при сохранении ромбоэдрической структуры, подобной кристаллической структуре BiFeO_3 .

Для определения валентных и кристаллографических состояний ионов железа в образцах системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ при $x = 0 \div 1$ были проведены мёссбауэровские исследования образцов при комнатной температуре и температуре выше температуры магнитного фазового перехода с их последующей обработкой с помощью программ DISTRI и SPECTR. Как показано в более ранних работах [например, 8, 11] в однофазных образцах системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$, имеющих кубическую структуру, ионы железа находятся в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении. Однако относительные доли состояний ионов Fe^{3+} в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении ($A(\text{Fe}_o)$ и $A(\text{Fe}_t)$ соответственно) в разных работах различаются. Расхождения в значениях относительных долей состояний ионов железа в различном кислородном окружении обусловлены тем, что относительные доли $A(\text{Fe}_o)$ и $A(\text{Fe}_t)$ определялись с помощью модельной обработки мёссбауэровских спектров, измеренных при комнатной температуре (т.е. исследовались образцы в магнитоупорядоченном состоянии) в предположении существования двух состояний ионов железа, которые, соответствуют состояниям ионов в октаэдрическом (Fe_o) и тетраэдрическом (Fe_t) кислородном окружении. Однако при анализе состояний Fe^{3+} не рассматривались другие возможные состояния ионов железа, например, состояния ионов железа в октаэдрическом кислородном окружении со связями типа ($\text{Fe}_o - \text{O} - \text{Fe}_t$).

Для того чтобы определить количество неэквивалентных кристаллографических состояний ионов железа в образцах системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ были проведены исследования методом эффекта Мёссбауэра при температурах выше температуры магнитного фазового перехода.

Мёссбауэровские исследования перовскитоподобных соединений системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0.07-0.67$) при температурах выше температуры Нееля показали, что выше T_N существуют два неэквивалентных кристаллографических состояния ионов железа. Рассмотрим в качестве примера мёссбауэровский спектр образца $\text{Bi}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{FeO}_3$ при $T=670$ К (рис. 3.1). Для определения количества неэквивалентных кристаллографических состояний ионов железа в исследуемом образце была восстановлена функция распределения сдвигов центра мёссбауэровских спектров $P_{CS}(\delta)$ (рис. 3.2), которая позволяет получить распределение сдвигов мёссбауэровской линии для всех синглетов, присутствующих в спектре в широком диапазоне скоростей. Анализ функций $P_{CS}(\delta)$ показал, что мёссбауэровские спектры исследуемых образцов состоят из двух квадрупольных дублетов с различным расщеплением.

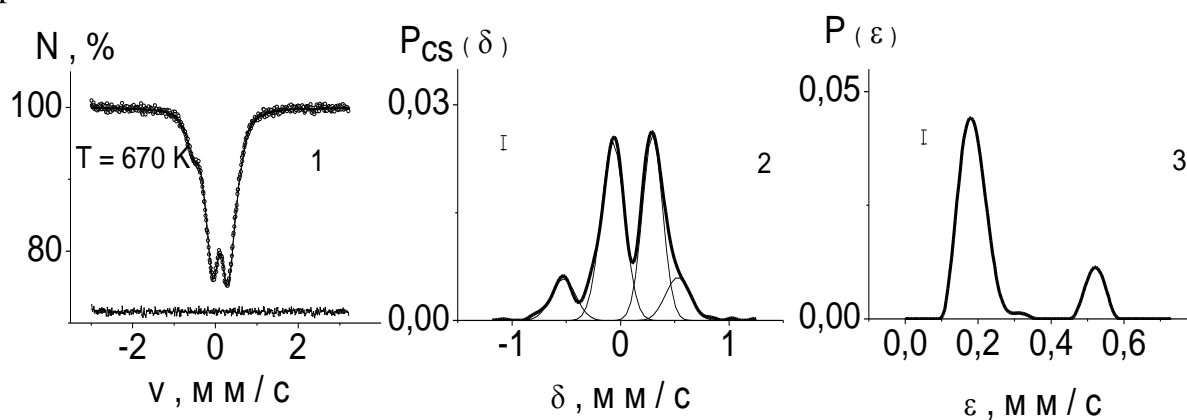


Рис. 3. Мёссбауэровский спектр на ядрах ^{57}Fe для образца $\text{Bi}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{FeO}_3$ при 670К (1) (экспериментальные точки), сплошные линии – результаты обработки по программе DISTRI (восстановление функции распределения $P(\epsilon)$), линии под мёссбауэровскими спектрами – разность между экспериментальными спектрами и результатами обработки. Восстановленные функции распределения сдвигов центра мёссбауэровского спектра $P_{CS}(\delta)$ (2), квадрупольных сдвигов дублетов $P(\epsilon)$ (3).

Восстановленное распределение квадрупольных сдвигов $P(\epsilon)$ (рис. 3.3) при температурах выше температуры Нееля содержит симметричный интенсивный пик, а также слабый пик со значительно большим значением квадрупольного сдвига. Эти данные указывают, что при температуре выше температуры Нееля в $\text{Bi}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{FeO}_3$ существуют два наиболее вероятных состояния ионов железа. На основании данных, полученных из анализа восстановленных функций распределения сдвигов центра мёссбауэровской линии $P_{CS}(\delta)$ и квадрупольных сдвигов $P(\epsilon)$ была выполнена модельная обработка мёссбауэровского спектра. Мёссбауэровский спектр при температуре выше температуры магнитного перехода описывается двумя дублетами, соответствующими двум кристаллографическим неэквивалентным состояниям ионов Fe^{3+} . Относительные доли двух состояний ионов железа при содержании стронция $x=0.35$ соответственно равны 87 и 13 (± 3)%. Аналогичный анализ мёссбауэровских спектров, измеренных при температурах выше T_N , был выполнен для образцов системы

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0.1, 0.14, 0.67$. Было установлено, что в исследуемых образцах системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ при температуре выше T_N существуют два кристаллографических неэквивалентных состояния ионов железа.

Для определения валентных состояний ионов железа в образцах системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ при $x=0-1$ были проведены мёссбауэровские исследования образцов при комнатной температуре с их последующей обработкой с помощью программ DISTRI и SPECTR.

Модельная обработка мессбауэровских спектров в предположении существования двух наиболее вероятных состояний ионов железа, соответствующих трехвалентным ионам железа Fe^{3+} в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении (аналогично модельной обработке, проведенной, например, в работах [7, 8]) дает плохие статистические параметры обработки мёссбауэровских спектров (разница между экспериментальными и модельными спектрами достаточно велика, порядка $(5-10)\sigma$, где σ – среднеквадратичное отклонение). Относительные доли двух состояний ионов железа, полученных в результате такой модельной обработки, не совпадают с относительными долями, полученными при обработке мёссбауэровских спектров, измеренных при температуре выше T_N . Например, в $\text{Bi}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{FeO}_{3-y}$ относительные доли этих двух состояний ионов железа равны $79\pm 2\%$ и $21\pm 2\%$. Это указывает на то, что модельная обработка, основанная на предположении существования двух состояний ионов железа, не является корректной и, в образцах системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ существует более сложная локальная магнитная структура, обусловленная, например, состояниями ионов железа в октаэдрическом кислородном окружении со связями типа $(\text{Fe}_o - \text{O} - \text{Fe}_t)$.

Рассмотрим мёссбауэровские спектры, измеренные при 295 К, и результаты восстановления функции сверхтонких полей по программе DISTRI для некоторых образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ при $x = 0.07, 0.35, 0.67$ (рис. 4.1, 4.3, 4.5). Распределение СТП $P(H)$ при 295 К (рис. 4.2, 4.4, 4.6) состоит из интенсивного пика и двух пиков с меньшей интенсивностью. Распределение СТП $P(H)$ в перовскитах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ при $x=0.07-0.67$ было разложено на три гауссовских пика, которые соответствуют трем наиболее вероятным состояниям ионов железа.

На основе данных, полученных из анализа функции распределения СТП $P(H)$ была проведена модельная обработка мёссбауэровских спектров. Мёссбауэровские спектры при комнатной температуре описываются тремя секстетами, соответствующими трем магнитным неэквивалентным состояниям ионов железа. Параметры сверхтонких взаимодействий и относительные площади A парциальных компонент для некоторых составов при комнатной температуре приведены в таблице 2. Значения сдвигов центра мёссбауэровского спектра при комнатной температуре свидетельствуют о том, что все ионы железа находятся в трехвалентном состоянии. Сравнение полученных значений параметров сверхтонких взаимодействий при комнатной температуре с литературными данными для ионов железа в различном кислородном окружении [12] указывает на то, что первый секстет

с наименьшим сверхтонким полем, сдвигом центра $\delta(1)\approx 0.2$ мм/с, квадрупольным сдвигом $\varepsilon(1)\approx 0.15$ мм/с соответствует ионам Fe^{3+} в тетраэдрическом кислородном окружении (Fe_t).

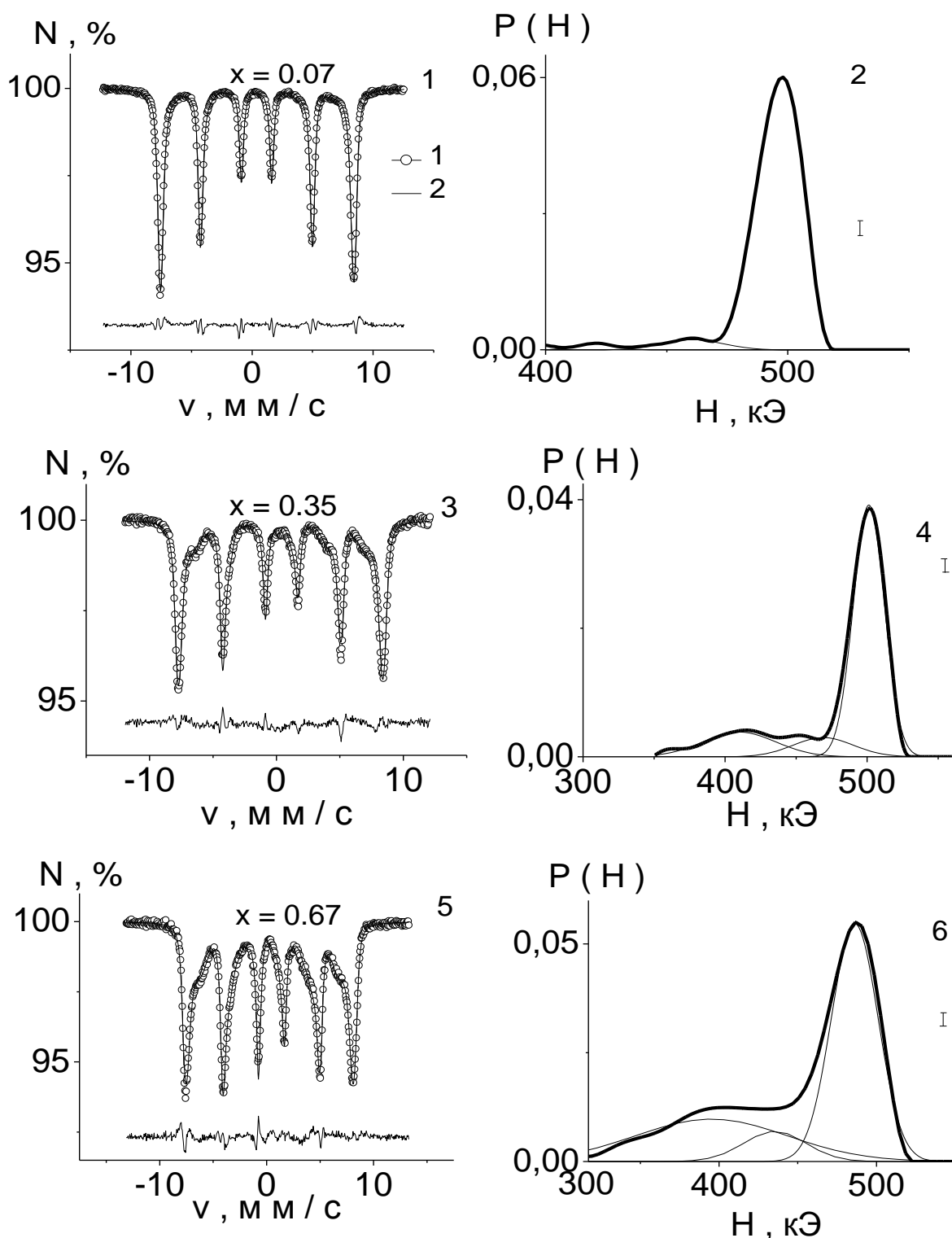


Рис. 4. Мёссбауэровские спектры образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ (1, 3, 5), измеренные при $T=295$ К: 1 - экспериментальные данные, 2 - результаты обработки по программе DISTRI, под спектрами - разница между экспериментальными спектрами и результатами обработки. Справа - восстановленные функции распределения сверхтонких полей $P(H)$ (2, 4, 6).

Таблица 2

Параметры сверхтонких взаимодействий: сверхтонкое поле на ядрах ^{57}Fe H , сдвиг центра мессбауэровского спектра δ , квадрупольный сдвиг ε и относительные доли парциальных состояний ионов железа A при $T = 295$ К.

x	№	Состояние ионов Fe	$H (\pm 0.5)$, кЭ	$\delta (\pm 0.005)$, мм/с	$\varepsilon (\pm 0.005)$, мм/с	$A (\pm 2)$, %
0.07	1	Fe³⁺ tetra	422.9	0.269	0.150	4
	2	Fe ³⁺ octa	460.4	0.433	0.013	3
	3	Fe ³⁺ octa	497.8	0.390	0.028	93
0.35	1	Fe³⁺ tetra	414.7	0.238	0.164	16
	2	Fe ³⁺ octa	455.1	0.374	0.065	7
	3	Fe ³⁺ octa	501.2	0.379	-0.040	77
0.67	1	Fe³⁺ tetra	383.5	0.199	0.142	20
	2	Fe ³⁺ octa	436.5	0.367	-0.025	29
	3	Fe ³⁺ octa	486.2	0.365	-0.081	51

Два секстета с примерно равными сдвигами центра мессбауэровского спектра ($\delta \approx 0.37-0.39$ мм/с) и малыми квадрупольными сдвигами соответствуют ионам Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении (Fe_o). Состояние (3) с наибольшим СТП соответствует состоянию ионов Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении. Состояние (2) соответствует состоянию ионов Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении, вблизи которого находится катион железа в тетраэдрическом кислородном окружении. Появление тетраэдрического состояния Fe^{3+} приводит к искажению кислородного октаэдра, к изменению длин и углов связи $\text{Fe}_o\text{-O-Fe}_t$, а, следовательно, к уменьшению СТП для состояния иона железа в октаэдрическом кислородном окружении. Различие в наблюдаемых значениях СТП для трех состояний ионов железа (таблица 2) связано с различными парциальными вкладами H_{STHF} от катиона Fe^{3+} , осуществляемыми посредством сверхобменных взаимодействий $\text{Fe}_o\text{-O-Fe}_o$, $\text{Fe}_o\text{-O-Fe}_t$ и $\text{Fe}_t\text{-O-Fe}_t$ [13]. Вклад H_{STHF} в антиферромагнетиках появляется на ядрах железа как результат переноса спиновой плотности к центральному катиону $\text{Fe}(\uparrow)$ от ближайших соседних катионов железа, имеющих противоположную ориентацию спина $\text{Fe}(\downarrow)$ [14]. При этом величина H_{STHF} определяется параметрами ковалентности химических связей $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$, а также углом связи в цепочках Fe-O-Fe [13, 14].

Значения относительных долей для двух неэквивалентных кристаллографических состояний ионов железа при температуре выше температуры Нееля в пределах ошибки совпадают со значениями относительных долей для состояний ионов железа в октаэдрическом кислородном окружении (сумма относительных долей $\sum A = A(2) + A(3)$) и в тетраэдрическом кислородном окружении $A(1)$ при комнатной температуре. Сравнение данных, полученных при анализе мессбауэровских спектров, измеренных при комнатной температуре, с результатами мессбауэровских исследований при температуре выше температуры T_N показывает, что два

наиболее вероятных состояний ионов железа при $T > T_N$ соответствуют состояниям ионов трехвалентного железа в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении.

Проведенные мёссбауэровские исследования доказывают существование состояний ионов трехвалентного железа в тетраэдрическом кислородном окружении в соединениях $Bi_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ при $x=0.07-0.67$. Этот экспериментальный результат указывает на наличие дефицита кислорода в образцах уже при содержании стронция $x = 0.07$. Оценен параметр дефицита

Таблица 3
Параметр дефицита кислорода y в зависимости от содержания стронция x .

x	$y (\pm 0.02)$
0.07	0.04
0.1	0.05
0.14	0.06
0.25	0.11
0.35	0.13
0.5	0.19
0.67	0.20

кислорода y на основе данных об относительных площадях парциальных спектров при комнатной температуре, соответствующих кристаллографическим

неэквивалентным состояниям ионов железа. Значения параметра y приведены в таблице 3. Из мессбауэровских данных следует, что причиной разрушения ПСМС в перовскитах системы $Bi_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$, по-видимому, является дефицит кислорода в этих соединениях.

Рассмотрим концентрационные зависимости средних значений сверхтонких параметров, полученных при обработке мёссбауэровских спектров по программе DISTRI (рис. 5). При увеличении

содержания стронция средние значения сверхтонких полей уменьшаются. Это связано с появлением ионов железа в тетраэдрических позициях. Уменьшение координационного числа N кислорода в ближайшем окружении для ионов железа с 6 до 4 уменьшает число магнитных связей для ионов железа и локальные магнитные моменты ионов железа, а, следовательно, и СТП на ядрах ^{57}Fe [8].

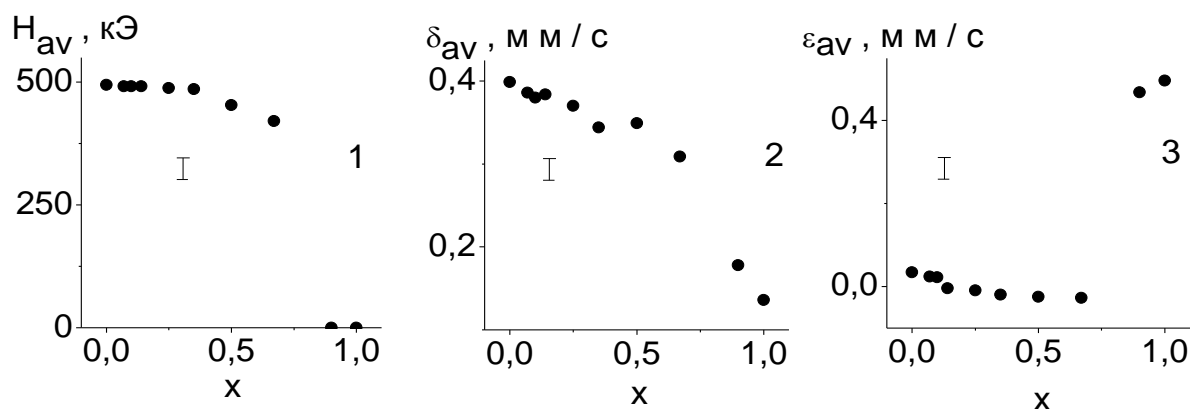


Рис. 5. Концентрационная зависимость средних значений сверхтонких полей на ядрах ^{57}Fe H (1), сдвигов центра мёссбауэровского спектра δ (2) и квадрупольных сдвигов ϵ (3), измеренных при комнатной температуре.

Из концентрационных зависимостей СТП и квадрупольных сдвигов, измеренных при комнатной температуре, видно, что при содержании стронция $x = 0.67-0.9$ происходит концентрационный фазовый переход из магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное.

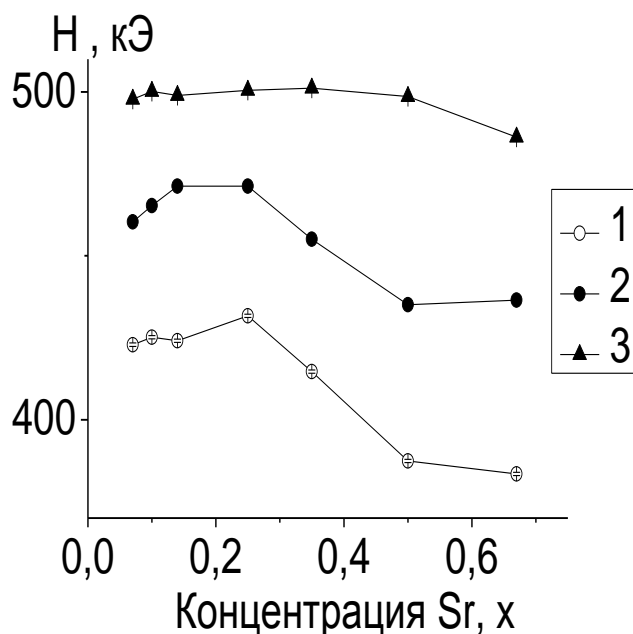


Рис. 6. Концентрационная зависимость сверхтонких полей H на ядрах ^{57}Fe , измеренных при комнатной температуре. Кривая (1) соответствует ионам Fe^{3+} в тетраэдрических позициях. Кривые (2, 3) соответствуют ионам Fe^{3+} в октаэдрических позициях.

На рис. 6 представлена концентрационная зависимость парциальных значений СТП. Из анализа концентрационной зависимости СТП можно сделать вывод о неравномерном распределении ионов стронция по образцу. Из рис. 6 видно, что значения СТП для состояния ионов железа (3), соответствующего интенсивному пику в распределении $P(H)$, практически не изменяются при увеличении содержания стронция. Это состояние соответствует ионам Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении, т.е. вблизи которых не появляются ионы железа в тетраэдрическом кислородном окружении, а, следовательно, и ионы Sr^{2+} . Относительная доля этих состояний уменьшается при увеличении содержания стронция.

Однако для двух состояний (1) и (2), т.е. для состояний ионов железа в искаженном октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении, при увеличении концентрации стронция наблюдается существенное уменьшение значений СТП. Компенсация заряда при гетеровалентном замещении трехвалентных ионов висмута на двухвалентные ионы стронция вплоть до содержания стронция $x = 0.67$ происходит путем образования вакансий по кислороду и появлению ионов Fe^{3+} в тетраэдрических позициях (состояние 1). Следовательно, чем выше концентрация стронция, тем больше ионов железа находятся в тетраэдрических позициях. Состояние (2) ионов Fe_o^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении соответствует состояниям ионов Fe , вблизи которых появляются ионы Fe_t^{3+} в тетраэдрическом кислородном окружении, которые обусловлены замещением ионов Bi^{3+} на ионы Sr^{2+} . Относительная доля этих состояний также увеличивается при увеличении содержания стронция.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

- Установлены оптимальные температура и время отжига для получения однофазных образцов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ при $x = 0 \div 1$. Методом

твердофазного синтеза синтезированы однофазные образцы системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ во всем диапазоне концентраций.

- Определены типы и параметры кристаллических решеток для всех исследуемых образцов. Обнаружено, что при содержании стронция $x \leq 0.1$ ат. % образцы имеют ромбоэдрическую структуру, при большем содержании стронция – кубическую.
- Исследовано влияние динамических эффектов (количественного содержания изотопа ^{57}Fe и величины времени поперечной (спин-спиновой) релаксации) на форму спектра ЯМР в мультиферроике BiFeO_3 . Учет этих эффектов на форму спектра ЯМР показал, что в пределах точности измерения времени поперечной релаксации T_2 в BiFeO_3 при 4.2 К существует невозмущенная (без ангармонизма) ПСМС циклоидного типа.
- Обнаружено, что ПСМС разрушается в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ при содержании стронция $x=0.07$ ат. %. Разрушение ПСМС в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ происходит при сохранении кристаллической ромбоэдрической структуры.
- Установлено, что уже при содержании стронция $x=0.07$ появляются ионы трехвалентного железа в тетраэдрическом кислородном окружении.
- Замещение ионов Bi^{3+} на ионы Sr^{2+} при $x = 0.07-0.67$ приводит к образованию состояний ионов Fe^{3+} в октаэдрическом и одного состояния в тетраэдрическом кислородном окружении с существенно различными СТП. Различие в наблюдаемых значениях СТП для трех состояний ионов железа (таблица 2) связано с различными парциальными вкладами от катиона Fe^{3+} , осуществляемыми посредством сверхобменных взаимодействий $\text{Fe}^{3+}_o\text{-O-Fe}^{3+}_o$, $\text{Fe}^{3+}_t\text{-O-Fe}^{3+}_o$ и $\text{Fe}^{3+}_t\text{-O-Fe}^{3+}_t$.
- Выше T_N при $0.07 \leq x \leq 0.67$ существуют два неэквивалентных кристаллографических состояний ионов Fe^{3+} , соответствующие ионам Fe^{3+} в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении.

**Основные результаты, полученные в диссертации,
изложены в следующих публикациях:**

1. Покатилов В.С., Сигов А.С., Коновалова А.О. Исследование мультиферроика BiFeO_3 методом ядерного магнитного резонанса и эффекта Мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe // Известия РАН. Серия Физическая. – 2010. – Т. 74, № 3. – С. 386–390 (в списке ВАК).
2. Покатилов В.С., Сигов А.С., Коновалова А.О., Покатилов В.В. Магнитные и электронные состояния ионов железа в перовските $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ // Известия РАН. Серия Физическая. – 2010. – Т. 74, № 8. – С. 1166–1168 (в списке ВАК).
3. 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 Communication. – 2012. – V. 152. – P. 552-556 (в списке ВАК).
4. Покатилов В.С., Сигов А.С., Коновалова А.О. Магнитные и

электронные состояния ионов железа в перовскитах $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ // Труды 12-ого Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-12), Том II, Ростов-на-Дону, п. Лоо, 17 - 22 сентября 2009г. - Ростов н/Д:СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2009. – С. 90-92.

5. Покатилов В.С., Сигов А.С., Коновалова А.О., Гиппиус А. А., Гервиц Н. Е., Ткачев А. В. Исследование мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x=0-0.1$) методами эффекта Мессбауэра и ядерного магнитного резонанса // Материалы Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» INTERMATIC-2010, 23-27 ноября 2010г., Москва. Под ред. члена-корреспондента РАН А.С. Сигова. – М.: Энергоатомиздат, 2010. – Ч. 3. – С. 366–370.

6. Покатилов В.С., Сигов А.С., Коновалова А.О., Покатилов В.В. Исследование мультиферроиков $\text{Bi}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{FeO}_3$ ($\text{A} = \text{La}, \text{Sr}$) методом эффекта Мессбауэра // Материалы Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» INTERMATIC-2011, 14-17 ноября 2011г., Москва. Под ред. члена-корреспондента РАН А.С. Сигова – М.: Энергоатомиздат, 2011. – Ч. 2. – С. 165–169.

7. Покатилов В.С., Коновалова А.О., Покатилов В.В. Исследование мультиферроиков $\text{Bi}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{FeO}_3$ методом эффекта Мессбауэра // Труды 14-ого Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-14), Том II, Ростов-на-Дону, п. Лоо, 14 - 19 сентября 2011г. - Ростов н/Д:СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2011. – С. 72-74.

8. Pokatilov V.S., Konovalova A.O. ^{57}Fe Mossbauer study of multiferroic $\text{Bi}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{FeO}_3$ // Book of abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), 21-25 August 2011, Moscow –M: MSU, 2011.– P. 483-484.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомагнетики. – Москва: Наука, 1982. – 224 С.
2. Sosnowska I., et al. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1982. – V. 15. – P. 4835-4846.
3. Zalesky A.K., et al. ^{57}Fe NMR study of spin-modulated magnetic structure in BiFeO_3 . // Europhys. Lett. – 2000. – V. 50, №4. – P. 547-551.
4. Prizenioslo R., et al. Does the modulated structure of BiFeO_3 change at low temperature. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2006. – V. 18. – P. 2069-2075.
5. Blaauw C., van der Woude F. Magnetic and structural properties of BiFeO_3 . // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1973. – V. 6. – P. 1422-1431.
6. Palewicz A., Szumiata T., et al. Search for new modulations in the BiFeO_3 structure: SR diffraction and Mossbauer studies. // Solid State Communications. – 2006. – V. 140. – P. 359–363.

7. Троянчук И.О. и др. Магнитные свойства мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$). // ФТТ. – 2009. – V.51, №10. – С. 1984-1987.
8. Li J., Duan Y., He H., Song D. Crystal structure, electronic structure and magnetic properties of bismuth-strontium ferrites // J. of Alloys and Compounds. – 2001. – V. 315. – P. 259–264.
9. Русаков В.С. Мёссбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. – Алматы: Изд-во Ин-та ядерной физики НЯЦ., 2000. – 430 С.
10. Sosnowska I., Prizenioslo R. Low-temperature evolution of the modulated magnetic structure in the ferroelectric antiferromagnet BiFeO_3 // Phys. Rev. B. — 2011. — V. 84. — P. 144404-5.
11. Golubeva O., Semenov V., Volodin V., Gusarov V. Structural stabilization of Fe^{4+} ions in perovskite-like phases based on the BiFeO_3 - SrFeO_3 system // Glass Phys. and Chem. — 2009. — V. 35, № 3. — P. 313–319.
12. Menil F. Isomer shift evolution in Mossbauer Spectra. // J. Phys. Chem. Solids. – 1985. – V. 46. – P. 763–789.
13. Похолок К.В. и др. Исследования особенностей влияния локального окружения на сверхтонкие взаимодействия в замещенных ферритах $\text{A}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_5$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) // Известия РАН. Серия физическая. — 2003. — Т. 67, № 7. — С. 1030–1035.
14. Huang N.L., Orbach R., Simanek E., Owen J., Taylor D.R. Cation-cation interaction contributions to the hyperfine interaction. The “supertransferred hyperfine interaction” // Phys Rev. — 1967. — V. 156. — P. 383-390.