

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

*На правах рукописи*

СЁМКИН Михаил Александрович

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА  
МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ ВАНАДАТОВ, ОРТОФОСФАТОВ И ФЕРРИТОВ**

01.04.11 – Физика магнитных явлений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Научный руководитель  
кандидат физико-математических наук,  
профессор-исследователь  
Пирогов Александр Николаевич

Екатеринбург – 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1. Определение мультиферроиков .....	13
1.2. Магнитоэлектрические материалы .....	14
1.3. Классификации мультиферроиков.....	16
1.3.1 Классификация по механизму возникновения мультиэлектричества .....	16
1.3.2 Классификация по фазовому состоянию .....	17
1.3.3 Классификация по соотношению температур упорядочений .....	18
1.4. Композитные мультиферроики на основе шпинелей $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ и перовскита $\text{BaTiO}_3$ .....	19
1.5. Никель-кобальт орто-оксованадаты .....	20
1.6. Литий 3d-металл ортофосфаты .....	23
1.7. Соединения на основе феррита висмута .....	26
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 1.....	29
ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	30
2.1. Объекты исследования и синтез образцов .....	30
2.1.1 Синтез композитных мультиферроиков $(y)\text{NiFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$ и $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$ .....	30
2.1.2 Никель-кобальт орто-оксованадаты.....	31
2.1.3 Флюсовый метод синтеза монокристаллов литий 3d-металл ортофосфатов.....	31
2.1.4 Синтез $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ .....	31
2.1.5 Получение $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ .....	32
2.1.6 Твердофазный синтез $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ .....	32
2.2. Оборудование, измерительные установки, методики и условия измерений.....	32
2.2.1 Дифрактометры.....	32
2.2.2 Облучение образцов $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ .....	35
2.2.3 Магнитометры.....	35
2.2.4 Установки для измерения физических свойств .....	36
2.2.5 Сканирующий электронный микроскоп и спектрометры.....	37
2.2.6 Многофункциональная система для измерения свойств сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических материалов.....	37
2.3. Программы обработки и представления данных.....	37

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 2.....	38
ГЛАВА 3. КОМПОЗИТНЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИКИ $(y)MFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$ .....	39
3.1. Рентгенофазовый анализ, параметры элементарных ячеек.....	39
3.2. Кристаллическая структура, результаты нейтронографических измерений.....	41
3.2.1 Нейтронограммы композитов, структурная аттестация .....	42
3.2.2 Обращенность шпинелей с кобальтом в композитах .....	46
3.2.3 Валентные углы и связи .....	51
3.3. Магнитные измерения.....	53
3.3.1 Измерения магнитной восприимчивости .....	53
3.3.2 Измерения намагниченности .....	54
3.4. Магнитная структура композитов .....	56
3.4.1 Симметричный анализ и результаты уточнения магнитной структуры .....	56
3.4.2 Деполяризация нейтронов на композитах $(y)CoFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$ .....	59
3.5. Результаты малоуглового рассеяния нейтронов на $(y)CoFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$ .....	60
3.6. Измерения поляризации и диэлектрической проницаемости .....	63
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 3.....	67
ГЛАВА 4. НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТ ОРТО-ОКСОВАНАДАТЫ .....	68
4.1. Кристаллическая структура в парамагнитном состоянии .....	68
4.2. Магнитная восприимчивость соединений $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ .....	73
4.3. Магнитоупорядоченное состояние $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ .....	77
4.3.1 Симметричный анализ магнитных структур .....	78
4.3.2 Высокотемпературная магнитная структура (HT <sub>IC</sub> -фаза).....	79
4.3.3 Низкотемпературная магнитная структура (LT <sub>IC</sub> -фаза).....	82
4.3.4 Обменное взаимодействие в LT <sub>IC</sub> -фазе.....	85
4.3.5 Концентрационная зависимость компоненты волнового вектора .....	87
4.3.6 Температурные зависимости структурных и магнитных параметров.....	88
4.3.7 Валентные связи, углы и расстояния в кристаллической структуре образцов $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ .....	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 4.....	91
ГЛАВА 5. ЛИТИЙ 3d-МЕТАЛЛ ОРТОФОСФАТЫ .....	92
5.1. Структурная аттестация литий 3d-металл ортофосфатов .....	92
5.1.1 Рентгенограммы в парамагнитном состоянии .....	92

5.1.2 Сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный и рентгенофлуоресцентный анализ .....	95
5.1.3 Ориентация монокристаллов .....	96
5.2. Магнитометрические измерения.....	98
5.2.1 Низкотемпературные зависимости молярной восприимчивости .....	98
5.2.2 Описание парамагнитной области .....	101
5.2.3 Полевые зависимости намагниченности $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ .....	102
5.3. Магнитная структура соединений .....	104
5.4. Тепловые свойства $\text{LiNiPO}_4$ и $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ .....	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 5.....	110
ГЛАВА 6. СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА .....	111
6.1. Феррит висмута легированный титанатом бария .....	111
6.1.1 Кристаллическая структура $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ .....	111
6.1.2 Магнитная структура $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ .....	114
6.2. Влияние облучения быстрыми нейтронами на кристаллическую структуру и магнитные свойства мультиферроика $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ .....	115
6.2.1 Рентгенограммы соединения $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ .....	115
6.2.2 Полевые зависимости намагниченности $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ .....	117
6.2.3 Нейтронограммы соединения $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ .....	118
6.2.4 Фазовый состав до и после облучения $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ .....	121
6.2.5 Кристаллическая структура и магнитные свойства $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ .....	121
6.3. Кристаллическая и магнитная структуры облученного быстрыми нейтронами феррита $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ .....	123
6.3.1 Рентгенограмма $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ в необлученном состоянии .....	123
6.3.2 Нейтронограммы соединения $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ .....	124
6.3.3 Фазовый состав, кристаллическая и магнитная структуры $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ .....	126
6.4. Длина пробега первично выбитых атомов при облучении быстрыми нейтронами $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ .....	127
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 6.....	128
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	129
СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	131
БЛАГОДАРНОСТИ .....	134
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ .....	135
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	138



## ВВЕДЕНИЕ

Мультиферроики, с точки зрения их составляющих компонент, можно разделить на две группы: однофазные и композитные материалы. По определению, однофазные мультиферроики – это химически однородные соединения, которые обладают, по крайней мере, двумя из трех типов, так называемых «ферро» порядков: ферромагнетизм, ферроэлектричество, ферроупругость [1–3]. К ним обычно добавляют антиферромагнетики и антиферроэлектрики. Магнитоэлектрическое взаимодействие описывается как влияние магнитного (электрического) поля на поляризацию (намагниченность) образца. Это может осуществляться напрямую между двумя параметрами порядка, как в однофазных мультиферроиках, так и косвенно через, например, напряжения в композитных материалах. Ограничимся только рассмотрением магнитоэлектрических мультиферроиков, у которых сосуществуют антиферромагнитное и ферроэлектрическое упорядочения.

Композитные магнитоэлектрические мультиферроики состоят из физически разделенных магнитной и электрической упорядоченных фаз и представляют собой упруго связанные слои магнетиков и пьезоэлектриков или смеси магнитных и пьезоэлектрических частиц в твердотельной матрице [4]. Магнитоэлектрические эффекты в керамических композитах в десятки раз меньше, чем предсказывалось, главным образом, из-за проблем синтеза, такие как взаимная обменная диффузия, на поверхности раздела, химическая реакция между исходными материалами во время синтеза. Величина магнитоэлектрического эффекта (магнитоэлектрический коэффициент –  $\alpha$ ) в композитных мультиферроиках составляет  $(1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^0) \text{ В} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$  [5] и превосходит величину  $\alpha < 1 \cdot 10^{-2} \text{ В} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$  для однофазных систем [6]. Порядок величины магнитоэлектрического эффекта в композитах достаточен для практического применения в датчиках магнитного поля, устройствах записи и хранения информации и т.п. Тем не менее, поиск оптимального магнитоэлектрического материала, сочетающего в себе высокие ферромагнитные и сегнетоэлектрические свойства, работа устройств на основе мультиферроиков при комнатной температуре и их стабильность в широком интервале температур остаются актуальными задачами.

Во многих лабораториях мира имеются научные коллективы, занимающиеся изучением свойств мультиферроиков и выяснением механизмов, ответственных за сильное взаимодействие между магнитной и ферроэлектрической подсистемой. Например, мультиферроики изучаются в Московском государственном университете уже на протяжении нескольких десятилетий [7–9]. Интересные результаты получены с помощью упругого и неупругого рассеяния группой Кензельмана из США [10], Пака из Южной Кореи [11], Подлесняка [12] и других групп.

К настоящему времени предложено несколько механизмов, объясняющих возникновение поляризации в однофазном мультиферроике под действием магнитного поля. Один из них, например, спиральный механизм, согласно которому величина электрической поляризации пропорциональна векторному произведению волнового вектора магнитной структуры и вектора перпендикулярного к плоскости поворота намагниченности [13]. На основе этого механизма удается количественно описать скачки поляризации в  $\text{BiFeO}_3$  [7] и поворот электрической поляризации на  $90^\circ$  в орторомбических манганитах типа  $R\text{MnO}_3$  [14]. С другой стороны, этот механизм не подходит для объяснения возникновения поляризации в мультиферроике  $\text{CaMn}_2\text{O}_7$  [15] и ряда других, недавно обнаруженных мультиферроиков. Другой механизм, который может быть ответственным за взаимосвязь между магнитной и ферроэлектрической подсистемами, – антисимметричный обмен Дзялошинского-Мория [16]. Механизм привлек внимание исследователей в связи с изучением мультиферроиков с модулированной структурой. На основе этого механизма удалось объяснить сильную связь спина с ферроэлектрическим моментом. Однако данный механизм не позволяет однозначно объяснить магнитоэлектрический эффект в  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ .

#### **Актуальность темы исследования и степень ее разработанности**

Актуальность работы определяется тем, что выяснение микроскопических механизмов, ответственных за взаимодействие между ферроэлектрической и магнитной степенями свободы в мультиферроиках, является одной из задач в современной физике конденсированного состояния. Так как, это взаимодействие осуществляется через кристаллическую решетку, то особая роль принадлежит дифракционным экспериментам, позволяющим одновременно получить данные о магнитном упорядочении и смещениях атомов, связанных с ферроэлектрической степенью свободы.

Установление микроскопических механизмов, приводящих к мультиферроидному состоянию, позволит ожидать конкретных практических приложений этих материалов в устройствах записи и хранения информации, датчиков магнитного поля и т.д.

Актуальность данных исследований подтверждается также задачами, реализованными в рамках научных программ и тем, выполняемых по заданиям Министерства образования и Науки РФ, проекта РФФИ и программ фундаментальных исследований УрО РАН.

#### **Цель работы и задачи**

В мультиферроиках взаимодействие между магнитной и ферроэлектрической степенями свободы осуществляется через кристаллическую решетку. Поэтому, изучение кристаллической структуры и магнитного состояния важно для установления механизмов этого взаимодействия.

Целью настоящей работы является исследование кристаллической структуры и магнитных свойств, однофазных мультиферроиков двух типов. В мультиферроиках первого типа температура ферроэлектрического упорядочения  $T_{эл.}$  выше температуры возникновения магнитного порядка  $T_{магн.}$ . В мультиферроиках второго типа температура  $T_{магн.}$  выше, чем  $T_{эл.}$ . Кроме того, изучены композитные (двухфазные) мультиферроики.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтезировать композитные мультиферроики  $(y)NiFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$ ,  $(y)CoFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$  и провести их магнитные, рентгено- и нейтронографические измерения, уточнить структурное и магнитное состояния.

2. Изучить кристаллическую структуру и магнитные свойства мультиферроиков первого  $(Bi_{0.9}Ba_{0.1}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_3)$  и второго  $(Ni_{3-x}Co_xV_2O_8)$  типов с  $x = 0.1$  и  $0.5$ .

3. Уточнить структурные и магнитные свойства соединений  $LiNiPO_4$ ,  $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ ,  $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$  и  $LiMnPO_4$ , в которых температура  $T_{магн.} \leq T_{эл.}$ , провести их рентгенографические и магнитные измерения.

4. Провести облучение образцов  $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$  и  $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$  быстрыми нейтронами. Выполнить нейтронографические измерения образцов до и после облучения для выяснения влияния радиационных дефектов на структурное состояние и магнитные свойства образцов.

### **Научная новизна работы**

Мультиферроики первого (ферриты  $Bi_{0.9}Ba_{0.1}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_3$ ,  $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ ,  $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ ) и второго (ванадаты  $Ni_{1-x}Co_xV_2O_8$  с  $x = (0.1; 0.3; 0.5)$ , ортофосфаты  $LiNiPO_4$ ,  $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ ,  $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ ,  $LiMnPO_4$ ) типов, и композиты  $(y)MFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$  с  $M = (Ni, Co)$ ;  $y = (0.2; 0.3; 0.4)$ , исследованы с помощью измерений восприимчивости, теплоемкости и дифракции нейтронов.

В композитных мультиферроиках  $(y)MFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$  с  $M = (Ni, Co)$  и  $y = (0.2; 0.3; 0.4)$  между кристаллическими решетками шпинели и титаната бария существует взаимодействие, которое проявляется в том, что в композитах элементарная ячейка шпинели меньше, а титаната бария больше, чем ячейки в исходных соединениях. При этом на частотах 10 Гц и 100 Гц появляется сильная зависимость поляризации и диэлектрической проницаемости композитов  $(y)MFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$  от концентрации и частоты электрического поля.

Показано, что в мультиферроиках  $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$  с  $x = (0.1; 0.5)$  реализуются, с понижением температуры, два магнитных фазовых перехода: один переход из парамагнитной фазы в магнитоупорядоченное состояние по типу продольной спиновой волны, другой переход из этого состояния в несоизмеримую структуру «спиновая циклоида». Установлено, что допирование

ионами кобальта ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) стабилизирует низкотемпературную несоизмеримую магнитную структуру до температуры 2.8 К.

Особенности зависимости волнового вектора магнитной структуры от температуры (и концентрации) соединений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  позволяют установить границу и температуру перехода в состояние мультиферроика, в котором одновременно существует спонтанная поляризация и магнитное упорядочение.

Обнаружено, что температурная зависимость теплоемкости  $\text{LiNiPO}_4$  и  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$  содержит два пика. Они обусловлены магнитными переходами с повышением температуры из соизмеримой АФМ структуры в несоизмеримую фазу и затем в парамагнитное состояние.

Впервые показано, что допирование ортофосфата  $\text{LiNiPO}_4$  кобальтом понижает температуру перехода соизмеримая – несоизмеримая антиферромагнитная структура, а допирование марганцем, напротив повышает температуру перехода.

В интервале (300–600) К установлена температурная зависимость среднего магнитного момента ионов железа в мультиферроике  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ . Получено, что допирование титаном бария приводит к понижению температуры Нееля, при этом средний момент ионов Fe сохраняется.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Результаты настоящего исследования кристаллической структуры и магнитных свойств мультиферроиков на основе ванадатов, ортофосфатов и ферритов, во-первых, могут быть использованы при получении композитных мультиферроиков  $(y)\text{MFe}_2\text{O}_4 + (1-y)\text{BaTiO}_3$ ,  $M = (\text{Ni}, \text{Co})$  с заданными свойствами. Во-вторых, температурные (концентрационные) зависимости волнового вектора магнитной структуры образцов  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  совместно с данными по их восприимчивости дают возможность сделать вывод о температуре (концентрации) перехода от поляризованной фазы в неполяризованную. Исследования температурных зависимостей восприимчивости и теплоемкости соединений  $\text{LiNi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{PO}_4$ , где  $M = (\text{Co}, \text{Mn})$  позволяют оценить влияние допирования на температуру перехода соизмеримая – несоизмеримая фаза – парамагнитное состояние. Изменение структурного состояния при облучении образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  быстрыми нейтронами будет способствовать выяснению причин появления спонтанной намагниченности при внешнем воздействии (допирование феррита висмута ионами La или Mn, облучение тяжелыми ионами или высокоэнергетическими электронами).

### **Методология и методы исследования**

Для выполнения поставленных в работе целей и задач использован метод упругого когерентного рассеяния нейтронов, как основной метод. Рентгенография и магнитные измерения

рассматриваются, как дополнительные методы. Благодаря, дифракции нейтронов на мультиферроиках (рассмотренных в настоящей работе) была получена исчерпывающая информацию об их кристаллической структуре и магнитном состоянии одновременно. Также применялся ряд вспомогательных методов для структурной и магнитной аттестации исследуемых соединений: малоугловое рассеяние нейтронов (МУР); рентгенофазовый анализ (РФА); энергодисперсионный элементный анализ; электронная микроскопия; диэлектрические измерения; измерения тепловых свойств; магнитометрические измерения.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Формирование композитов  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$ , где  $y = (0.2-0.4)$  сопровождается увеличением степени обращенности шпинели. В композитах  $(y)\text{MFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  элементарная ячейка шпинели меньше, а титаната бария больше, чем ячейки в исходных соединениях. Диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) композитов зависит от концентрации ( $y$ ).

2. В мультиферроиках  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  допирование ионами кобальта стабилизирует низкотемпературную (поляризованную) фазу. Поведение температурной (концентрационной) зависимости волнового вектора магнитной структуры указывает на температуру (концентрацию) перехода от поляризованной фазы в неполяризованную.

3. В мультиферроиках  $\text{LiNi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{PO}_4$ , где  $M = (\text{Co}, \text{Mn})$  допирование кобальтом повышает, а никелем понижает температуру перехода соизмеримая – несоизмеримая фаза и температуру Нееля.

4. Облучение быстрыми нейтронами ( $\Phi = 4.6 \cdot 10^{19} \text{ н/см}^2$ ) образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  содержащего примесные фазы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  значительно понижает концентрации примесных фаз. Изменение структурного состояния сопровождается появлением спонтанной намагниченности.

### **Степень достоверности полученных результатов**

Достоверность полученных результатов, аргументированность заключений и выводов диссертационной работы обеспечивается использованием аттестованных образцов и аттестованного современного экспериментального оборудования. Результаты исследований, приведенные в диссертации, согласуются между собой и не противоречат известным научным представлениям и результатам.

### **Личный вклад автора**

Постановка задач проводилась автором совместно с научным руководителем. Выбор составов композитных образцов и их синтез выполнены совместно с Т.С. Карповой и Е.В. Владимировой в Институте химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург, Россия).

Рентгенографические измерения проведены совместно с Н.В. Селезневой в Уральском федеральном университете (УрФУ).

Магнитные и тепловые измерения выполнены на установках MPMS-XL-7 и PPMS Dyna-Cool совместно с А.С. Волеговым в УрФУ.

Нейтроннографические измерения проведены совместно с иностранными коллегами Yong Nam Choi и Seongsu Lee в Корейском исследовательском институте атомной энергии (г. Тэджон, Республика Корея), и Институте Лауэ-Ланжевена (г. Гренобль, Франция). И совместно с сотрудниками Института физики металлов (ИФМ) УрО РАН С.Г. Богдановым, А.Е. Теплых и А.Н. Пироговым в Отделе работ на атомном реакторе ИФМ УрО РАН (г. Заречный, Россия).

Автором проведены измерения структурных, магнитных и диэлектрических свойств композитных мультиферроиков  $(y)MFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$  ( $M = Ni, Co$ ) и дана интерпретация экспериментальных данных.

Автор дал интерпретацию концентрационной зависимости волнового вектора магнитной структуры для соединений  $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$  с  $x = (0.1; 0.3; 0.5)$ .

С помощью Лауэ и порошкового дифрактометров автор аттестовал монокристаллы ортофосфатов  $LiMPO_4$  ( $M = Ni, Ni/Co, Ni/Mn, Mn$ ) в Сеульском национальном университете (г. Сеул, Республика Корея). Там же, он выполнил измерения магнитных и тепловых свойств этих ортофосфатов, используя установки MPMS-XL-5 и PPMS-9.

Лично автором проведен весь количественный рентгенофазовый анализ, выполнен расчет нейтронограмм (уточнены параметры кристаллических структур, выполнен симметричный анализ магнитных структур, определена магнитная структура и величины магнитных моментов ионов), анализ температурных зависимостей намагниченности. Результаты исследований докладывались автором на всероссийских и международных конференциях. Обсуждение результатов и подготовка публикаций велась автором совместно с А.Е. Теплых и А.Н. Пироговым.

### **Апробация результатов**

Основные результаты работы представлялись и обсуждались на объединенных научных семинарах Отдела магнетизма твердых тел НИИ ФПМ и Кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов ИЕНиМ УрФУ, на международных и всероссийских симпозиумах, конференциях, школах, форумах и семинарах: VII Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-

2017), (Москва, 01–05 июля 2017 г.); XXVII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», (Екатеринбург, 26–28 апреля 2017 г.); 51-ая Школа ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния Школа (ФКС-2017), (Санкт-Петербург, Гатчина 11–16 марта 2017 г.); XVII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-17), (Екатеринбург, 15–22 ноября 2016 г.); ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – 2016 (ХТТ-2016), (Екатеринбург, 20–23 сентября 2016 г.); The second international workshop MODERN NANOTECHNOLOGIES 2016 (IWMN-2016), (Екатеринбург, 27–29 августа 2016 г.); The 7th Baikal International Conference “Magnetic materials. New technologies” (BICMM-2016), (Иркутск, 22–26 августа 2016 г.); VI Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism» (EASTMAG-2016), (Красноярск, 15–19 августа 2016 г.); Sino-Russian Ph.D. Students Innovation Forum on Advanced Materials and Processing Technology (ASRTU-2016), (Екатеринбург, 23–26 июня 2016 г.); III Международная молодежная научная конференция: Физика. Технологии. Инновации (ФТИ-2016), (Екатеринбург, 16–20 мая 2016 г.); 50-ая Школа ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния Школа (ФКС-2016), (Санкт-Петербург, Зеленогорск 14–19 марта 2016 г.); I научно-практическая конференция с международным участием «Новые технологии в материаловедении», (Уфа, 14 декабря 2015 г.); III Всероссийская научная молодежная конференция «АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАНО- И МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ», (Уфа, 1–4 декабря 2015 г.); XI Международный семинар «Магнитные фазовые переходы» (МФП-2015), (Махачкала, 19–21 ноября 2015 г.); XVI Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-16), (Екатеринбург, 12–19 ноября 2015 г.); International Conference on Phase Transitions, Critical and Nonlinear Phenomena in Condensed Matter (PTCNPSCM-2015), (Челябинск, 24–28 августа 2015 г.); II Международная молодежная научная конференция: Физика. Технологии. Инновации (ФТИ-2015), (Екатеринбург, 20–24 апреля 2015 г.); International Conference «Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials» (PFM-2014), (Екатеринбург, 14–17 июля 2014 г.); VI Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2014), (Москва, 29 июня – 03 июля 2014 г.).

#### **Связь работы с научными программами и темами**

Работа выполнялась в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ по теме № 1362 с УрФУ (2014–2016) гг. № госрегистрации 114090970062, по теме госзадания № 3.6121.2017/8.9 с УрФУ с 2017 г. – по наст. вр., при поддержке гранта РФФИ № 13-02-00720 «Магнитные структуры мультиферроиков» (2013–2015) гг., при частичной поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН № 15-8-2-2 «Квантовая макрофизика».

зика и нелинейная динамика», и программы Министерства образования и науки РФ № госрегистрации 01201463334 «Поток» с ИФМ УрО РАН (2014–2016) гг.

### **Соответствие диссертации паспорту специальности**

Содержание диссертации соответствует пункту 2. «Экспериментальные исследования магнитных свойств и состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и структурным состоянием, выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий» и пункту 3. «Исследование изменений различных физических свойств вещества, связанных с изменением их магнитных состояний и магнитных свойств» паспорта специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений.

### **Публикации**

Основные результаты исследований опубликованы в 27 научных работах, в том числе в 7 статьях в реферируемых зарубежных и российских периодических научных изданиях, входящих в список ВАК, Scopus, Web of Science; тезисы докладов российских и международных конференций – 20. Перечень основных публикаций приведен в конце диссертации.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 148 страниц, включая 95 рисунков, 38 таблиц, 36 формул и список цитируемой литературы из 135 наименования.



## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Определение мультиферроиков

Мультиферроики сочетают сегнетоэлектрические, упругие, пьезоэлектрические, пьезомагнитные и магнитные свойства. Изучение магнитных структур и свойств гомогенных (однородных) и гетерогенных (композитных) мультиферроиков необходимо для развития и количественного описания природы магнитоэлектрических эффектов. Композитные системы интересны тем, что наблюдаемый в них магнитоэлектрический эффект, значительно больше, чем в однородных мультиферроиках [5]. К настоящему времени предложено несколько механизмов объяснения существования магнитоэлектрического взаимодействия, например, взаимодействие Дзялошинского-Мория [16].

Как указывалось во введении, мультиферроики – это класс кристаллических материалов, в которых одновременно существуют, по крайней мере, два из трех типов упорядочений: ферромагнитное (или антиферромагнитное), ферроэлектрическое и ферроупругое [3], на рисунке 1.1 показано их схематичное представление. Этим материалам присущи как свойства, характерные для каждого из классов в отдельности (спонтанная намагниченность, магнитострикция, спонтанная поляризация и пьезоэлектрический эффект), так и новые свойства, связанные с взаимодействием магнитной и электрической подсистем:

- магнитоэлектрический эффект (индуцированная магнитным полем электрическая поляризация и индуцированная электрическим полем намагниченность);
- эффект магнитоэлектрического контроля (переключение спонтанной поляризации магнитным полем и спонтанной намагниченности электрическим полем);
- магнитодиэлектрический эффект или «магнитоемкость» (изменение диэлектрической проницаемости под действием магнитного поля).

В мультиферроиках благодаря взаимодействию между различными степенями свободы удастся изменять намагниченность (поляризацию) мультиферроика с помощью электрического (магнитного) поля, что обуславливает возможность разработки и создания новых материалов для спинтроники, например, создание носителей информации, в которых данные записаны, как в виде электрической, так и магнитной поляризации [17]. Мультиферроики можно применять и в прецизионных датчиках магнитных полей, логических элементах систем обработки информации и т.п. [2, 18].

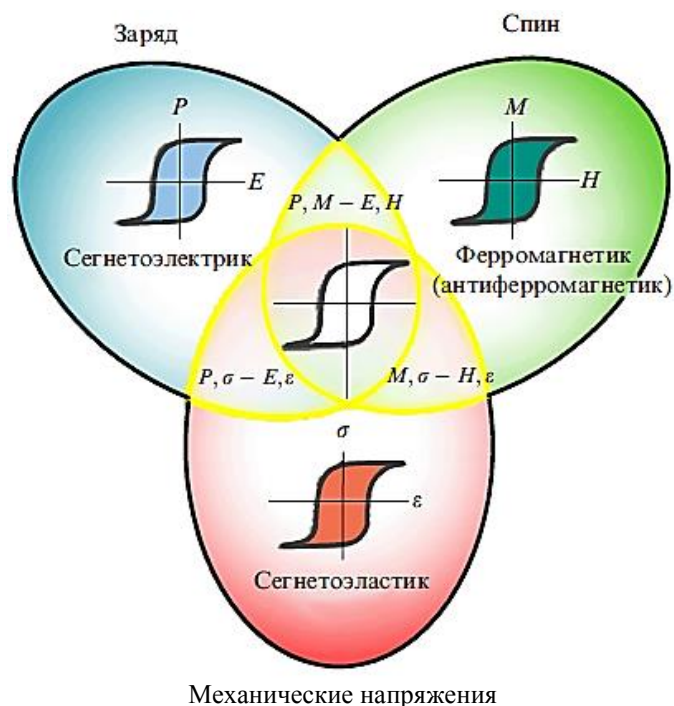


Рисунок 1.1 – Три класса ферроупорядоченных веществ: сегнетоэлектрики, ферро- антиферромагнетики, сегнетоэластики [3].

Одновременное существование нескольких степеней свобод и их взаимодействие представляет большой интерес, не только практической точки зрения, но и с позиций фундаментальной физики. Изучение конкретных механизмов, ответственных за взаимодействие между различными степенями свободы в мультиферроиках, позволит пролить свет на природу этого взаимодействия. Для решения этой задачи автором данной работы проводилось систематическое изучение образцов, аттестация фазового состава, определение магнитных свойств и исследование фазовых переходов, изучение влияния облучения нейтронами на магнитное состояние мультиферроика, проведение анализа данных экспериментов, применение существующих теорий для описания температурных зависимостей намагниченности и теплоемкости.

Итак, мультиферроики – это одни из интенсивно исследуемых объектов, как в физике конденсированного состояния, так и физике магнитных и электрических явлений.

## 1.2. Магнитоэлектрические материалы

Первые предположения о существовании веществ, в которых сочетаются магнитные и электрические свойства в одном материале высказал Пьер Кюри в 1894 году [19]. Но вплоть до 1950-х годов магнитоэлектрические материалы ни в форме композитов, ни в виде однофазных соединений созданы не были. Ландау и Лифшиц указали на возможность существования в магнитоупорядоченных кристаллах равновесной электрической поляризации, пропорциональной

напряженности магнитного поля, и равновесной намагниченности, пропорциональной напряженности электрического поля (линейный магнитоэлектрический эффект) [20]. С точки зрения магнитной симметрии линейный МЭ эффект был рассмотрен Дзялошинским [21]. Кристаллы с линейным МЭ эффектом принято называть магнитоэлектриками, а соединения, в которых одновременно существуют магнитное и сегнетоэлектрическое (или антисегнетоэлектрическое) упорядочения – сегнетомагнетиками.

Экспериментально магнитоэлектрический эффект был обнаружен Астровым в 1962 году [22] на соединении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . В группе Г.А. Смоленского были синтезированы первые сегнетомагнетики на основе ферритов  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$  [23]. В 1960-е годы было получено около пяти десятков сегнетомагнитных соединений и несколько десятков твердых растворов, сочетающих сегнето- и антисегнетоэлектрические свойства с ферро-, ферри- и антиферромагнитным упорядочением [22, 23]. В обзорной статье Г.А. Смоленский и И.Е. Чупис [23] рассмотрели природу магнитоэлектрических взаимодействий в сегнетомагнетиках. Сегнетомагнетик отличается от остальных веществ тем, что, помимо МЭ эффектов, индуцируемых внешними полями, в нем существуют спонтанные МЭ эффекты. Они обусловлены существованием в кристалле спонтанных сегнетоэлектрических и магнитных моментов, наличие которых приводит к некоторым отличиям МЭ взаимодействий в сегнетомагнетиках по сравнению с магнитоэлектриками, это отличие связано с величиной энергии МЭ взаимодействий (МЭ энергии).

В магнитоупорядоченных кристаллах МЭ энергия индуцируется внешними полями, слабо возмущающими спиновую систему. Если же в магнитном кристалле возникает спонтанная поляризация, то спиновая подсистема испытывает сильное воздействие со стороны возникающего внутреннего электрического поля, порядка  $10^8$  В/см. Оценки показывают, что соответствующая таким значениям поля, МЭ энергия может быть порядка обменной энергии. Существуют также экспериментальные свидетельства того, что МЭ энергия в сегнетомагнетике может быть сравнимой с величинами собственной спиновой и сегнетоэлектрической энергией. Для характеристики МЭ взаимодействий группа Смоленского, разделила энергии на две части. Магнитоизотропную обменную энергию, которая описывает изменение изотропного обменного взаимодействия при возникновении электрической поляризации и влияние спинового обменного поля на величину поляризации кристалла. И анизотропную энергию, которая описывает изменение энергии магнитнокристаллической анизотропии при возникновении электрической поляризации, а также воздействие анизотропного магнитного поля спинов на величину поляризации.

Создание нового класса веществ в конце XX века открывало широкие перспективы для фундаментальных научных исследований, но данные материалы обладали рядом недостатков, главными из которых являлись недостаточная химическая устойчивость сегнетомагнитных соединений и малый МЭ эффект. Развитие технологий XXI века позволило существенно расши-

рить класс магнитоэлектрических материалов путем создания новых композитных структур и веществ, а также улучшить магнитоэлектрические характеристики известных сегнетомагнетиков. В настоящее время, мультиферроиками принято называть соединения, кристаллическая структура которых допускает сосуществование магнитных и сегнетоэлектрических свойств в одной фазе, например,  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{BiFeO}_3$ .

Во многих лабораториях мира имеются научные коллективы, занимающиеся исследованием свойств мультиферроиков, магнитоэлектрических материалов и выяснением механизмов, ответственных за сильное взаимодействие между магнитной и ферроэлектрической подсистемой. В частности, мультиферроики изучаются в Московском государственном университете уже на протяжении нескольких десятилетий [3, 7, 8]. Интересные результаты получены с помощью упругого и неупругого рассеяния группой Кензельмана из США [10, 24], Пака из Южной Кореи [11], Подлесняка [12] и т.д. Как иллюстрацию актуальности исследований мультиферроиков, можно отметить, что согласно прогнозу по базе научных публикаций Scopus в мире будет выходить около 900 статей ежегодно, посвященных тематике исследования мультиферроиков, по крайней мере, до 2020 года.

Одновременное существование нескольких степеней свобод и их взаимодействие представляет большой интерес, как с практической точки зрения, так и с позиций фундаментальной физики. Благодаря взаимодействию между различными степенями свободы удастся изменять намагниченность (поляризацию) мультиферроика с помощью электрического (магнитного) поля – прямой (обратный) магнитоэлектрический эффект, что обуславливает возможность разработки и создания новых материалов для спинтроники, например, создание носителей информации, в которых данные записаны как в виде электрической, так и магнитной поляризации. Изучение конкретных механизмов, ответственных за взаимодействие между различными степенями свободы в мультиферроиках, позволит пролить свет на природу этого взаимодействия.

### **1.3. Классификации мультиферроиков**

#### **1.3.1 Классификация по механизму возникновения мультиэлектричества**

По механизму возникновения магнитоэлектрического эффекта, мультиферроики различаются [25, 26] на:

- мультиферроики, в которых сегнетоэлектричество индуцируется гибридизацией и ковалентностью или другими структурными эффектами – «истинные» (proper) мультиферроики (например,  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$  и др.);
- мультиферроики, в которых сегнетоэлектричество индуцируется другими электронными механизмами, т.е. корреляционными эффектами. В этом случае сегнетоэлектричество воз-

никает как вторичный эффект, являющийся следствием других форм упорядочения, например, магнитного или зарядового. Подобные материалы часто называют «ложными» (improper) магнитными ферроэлектриками.

В настоящее время рассматривают три механизма, ответственных за возникновение МЭ эффекта в «ложных» мультиферроиках [17, 27]: напряжения, зарядовое упорядочение и спиновое упорядочение. В случае напряжений, магнитоэлектрическое взаимодействие есть суммарный результат действия магнитострикционного эффекта (магнетомеханический эффект) в магнитной фазе и пьезоэлектрический эффект (механикоэлектрический эффект) в пьезоэлектрической фазе. Во внешнем магнитном поле в магнитном компоненте вследствие пьезомагнитного эффекта возникают механические напряжения и деформации, которые передаются в пьезоэлектрическую компоненту, что (вследствие пьезоэлектрического эффекта) приводит к возникновению электрической индукции и поля.

### 1.3.2 Классификация по фазовому состоянию

Мультиферроики разделяют на гомогенные (однофазные) и гетерогенные (композитные). Согласно феноменологической теории, магнитоэлектрический отклик однофазных мультиферроиков ограничен магнитной и диэлектрической проницаемостью материала [28]. Композитные материалы, обладающие свойствами МЭ мультиферроиков, представляют собой упруго связанные слои магнетиков и пьезоэлектриков или смеси магнитных и пьезоэлектрических частиц в твердотельной матрице [4]. Величина МЭ эффекта (магнитоэлектрического коэффициента –  $\alpha$ ) в композитных мультиферроиках составляет  $(1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^0) \text{ В} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$  [5] и превосходит величину  $\alpha < 1 \cdot 10^{-2} \text{ В} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$  для однофазных систем [6]. Величина МЭ эффекта в композитах достаточна для практического применения в устройствах срабатывания, датчиках и т.п. Тем не менее, задача поиска оптимального МЭ материала, сочетающего в себе высокие ферромагнитные и сегнетоэлектрические свойства, – остается актуальной, вместе с проблемами реализации работы устройств на основе мультиферроиков при комнатной температуре и их стабильности в широком интервале температур. Получение композитных мультиферроиков эффективно из компонент, которые не будут вступать в химическую реакцию в процессе, и после спекания магнитной и пьезоэлектрической компонент [28]. В тоже время, такие мультиферроики должны проявлять высокие магнитострикционные свойства ферромагнитной компоненты и пьезоэлектрические характеристики ферроэлектрической фазы.

Изучение магнитных структур и свойств, однородных и композитных мультиферроиков необходимо для развития и количественного описания природы магнитоэлектрических эффектов. К настоящему времени предложено несколько механизмов объяснения возникновения обратного МЭ эффекта, например, взаимодействие Дзялошинского-Мория

$(\mathbf{D}[\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2])$  может генерировать магнитный порядок с несоизмеримым волновым вектором, и благодаря связи спинов с ферроэлектрическим моментом вызывать спонтанную поляризацию [16]. Из-за смещения иона лиганда по формуле Кеффера [29]  $\mathbf{D} \approx [\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2]$ , где  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  – радиус-векторы, направленные от иона лиганда к магнитным ионам, приводит к изменению величины вектора Дзялошинского, что влечет за собой скос антиферромагнитных подрешеток. Другой механизм, обуславливающий появление дальнего магнитного порядка с несоизмеримым волновым вектором – конкуренция изотропных взаимодействий, между ближайшими и следующими за ближайшими соседями [30], что также может индуцировать спонтанную поляризацию.

Итак, чтобы соединение характеризовалось высокими значениями МЭ взаимодействия, материал должен обладать высокими магнитострикционными и пьезоэлектрическими свойствами.

### 1.3.3 Классификация по соотношению температур упорядочений

Можно выделить три группы мультиферроиков, различающихся соотношением между температурами возникновения поляризации и магнитного упорядочения. В одной из групп магнитное упорядочение устанавливается при более низкой температуре, чем возникает поляризация, в другой группе имеет место обратное соотношение между этими температурами. В третьей группе температуры магнитного и ферроэлектрического порядков совпадают. Соотношение между температурами возникновения поляризации и магнитного упорядочения указывает на величину взаимодействия между этими степенями свободы.

В литературе [17, 18] мультиферроики обычно делят на два типа: мультиферроики первого типа, у которых температура электрического упорядочения выше температуры магнитного упорядочения; и мультиферроики второго типа, у которых  $T_{эл.} \leq T_{магн.}$ . К мультиферроикам I-го типа относится большинство известных мультиферроиков со структурой перовскита, так называемых геометрических сегнетоэлектриков, с зарядовым упорядочением (например, соединения на основе феррита висмута и другие). О мультиферроиках II-го типа можно сказать, что они открыты сравнительно недавно. Сегнетоэлектричество в них в основном обусловлено магнитным упорядочением, магнитная и сегнетоэлектрическая подсистема сильно коррелированы друг с другом; отличие температуры сегнетоэлектрического и магнитного упорядочения несущественно (например, соединения 3d-металл орто-оксованадатов; литий 3d-металл ортофосфатов и т.п.).

#### 1.4. Композитные мультиферроики на основе шпинелей $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ и перовскита $\text{BaTiO}_3$

Композитные материалы, обладающие свойствами магнитоэлектрических мультиферроиков, представляют собой упруго связанные слои магнетиков и пьезоэлектриков или смеси магнитных и пьезоэлектрических частиц в твердотельной матрице [4]. В настоящее время рассматривают три механизма, ответственных за возникновение магнитоэлектрического (далее – МЭ) эффекта в композитах: напряжения, зарядовое упорядочение и спиновое упорядочение. В первом случае магнитоэлектрическое взаимодействие есть суммарный результат действия магнитострикционного эффекта (магнетомеханический эффект) в магнитной фазе и пьезоэлектрический эффект (механикоэлектрический эффект) в пьезоэлектрической фазе. Во внешнем магнитном поле в магнитном компоненте вследствие пьезомагнитного эффекта возникают механические напряжения и деформации, которые передаются в пьезоэлектрическую компоненту, что (вследствие пьезоэлектрического эффекта) приводит к возникновению электрической индукции и поля.

Композиты на основе магнитной (ферриты со структурой шпинели) и ферроэлектрической (титанат бария) компонент позволяют получить материал, обладающий МЭ свойствами при комнатных температурах, т.к. температура магнитного упорядочения  $T_{\text{магн.}} \approx (800\text{--}860)$  К [31], а температура ферроэлектрического упорядочения  $T_{\text{эл.}} \approx (393\text{--}397)$  К [32].

В работах [33–35] приводятся результаты исследований магнитоэлектрического эффекта композитов  $(y)\text{MFe}_2\text{O}_4 + (1-y)\text{BaTiO}_3$ . В соединениях  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{BaTiO}_3$  наибольшая величина МЭ коэффициента ( $\alpha = 1.97 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ ) достигается для соотношений ферримагнитной и ферроэлектрической компонент 0.25/0.75 [34], дальнейший рост содержания феррита приводит к уменьшению коэффициента  $\alpha$ , см. рисунок 1.2а, в диапазоне постоянного магнитного поля от 0.1 до 6.0 кЭ, при  $T = 300$  К. С увеличением содержания магнитной компоненты мультиферроика  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{BaTiO}_3$  наблюдается сдвиг максимального значения зависимости МЭ коэффициента в сторону больших магнитных полей.

В работах [36–39] изучались магнитные и диэлектрические свойства  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{BaTiO}_3$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{BaTiO}_3$ . Как удельная намагниченность насыщения, так и остаточная удельная намагниченность увеличиваются с ростом ферримагнитной составляющей в композитах. В качестве примера, на рисунке 1.2б, показаны полевые зависимости намагниченности композитов  $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x + (\text{BaTiO}_3)_{1-x}$ , где  $x = (0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5)$  при 300 К. В работе [38] была измерена зависимость диэлектрической проницаемости композитных мультиферроиков  $(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{1-x} + (\text{BaTiO}_3)_x$ , от частоты для составов с  $x = (0; 0.1; 0.3; 0.5)$ . Эксперимент показал, что диэлектрическая проницаемость зависит от концентрации  $x$ , а именно – она возрастает с увеличением содержания ферроэлектрика  $\text{BaTiO}_3$ . При частоте 10 МГц диэлектрическая проницаемость образ-

ца с  $x = 0$  равна 18 единиц и возрастает до 450 при концентрации  $x = 0.5$ . Это связано с тем, что титанит бария является хорошим сегнетоэлектриком и имеет большую диэлектрическую проницаемость (около 2800, при частоте 10 МГц), в отличие от феррита никеля  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

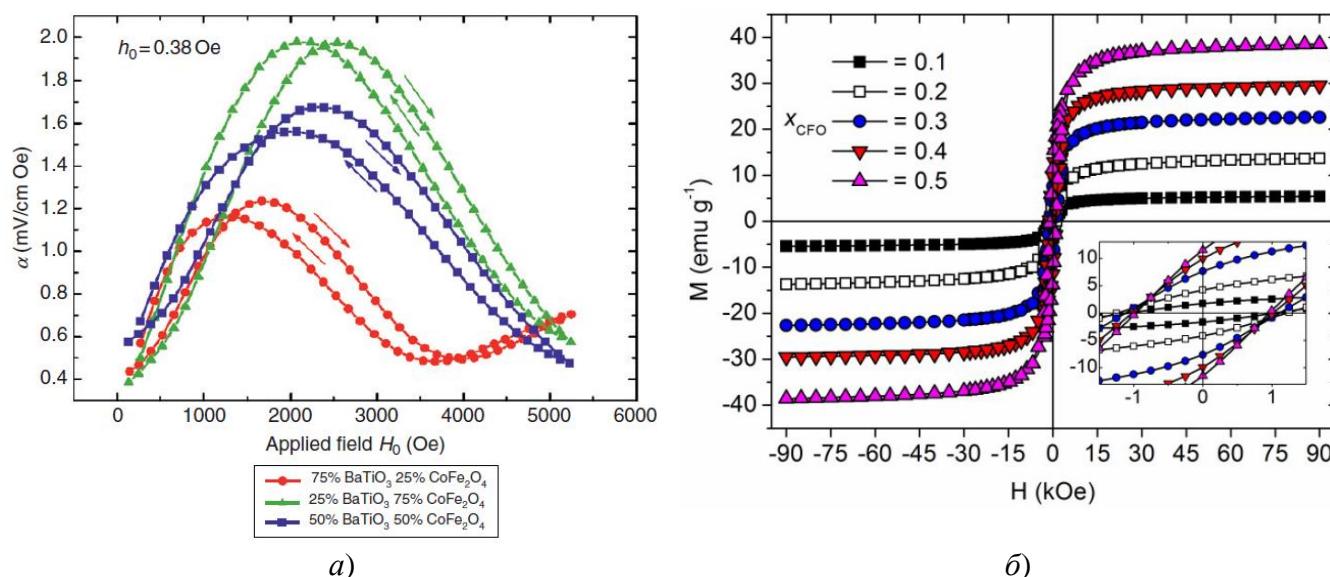


Рисунок 1.2 – (а) Зависимость МЭ коэффициента композитов  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{BaTiO}_3$  от величины постоянного поля в различных (25 %; 50 %; и 75 %) соотношениях компонент мультиферроиков при  $T = 300$  К [34]; (б) Полевые зависимости намагненности соединений  $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x + (\text{BaTiO}_3)_{1-x}$ , с  $x = (0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5)$  при 300 К [36].

Отметим, что с точки зрения магнитных свойств, шпинели  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  хорошо изучены еще в середине XX века, см. например [40]. По сравнению с многочисленными исследованиями композитных мультиферроиков  $\text{MFe}_2\text{O}_4 + \text{BaTiO}_3$ , проведенных с помощью магнитных измерений, работы, выполненные с помощью дифракции нейтронов, встречаются крайне редко. Дифракционные эксперименты, позволяют одновременно получить данные о магнитном упорядочении и смещениях атомов, связанных с ферроэлектрической степенью свободы. Их проведение в композитных мультиферроиках, важно для выяснения микроскопических механизмов, ответственных за взаимодействие между ферроэлектрической и магнитной степенями свободы, так как, оно может осуществляться через кристаллическую решетку.

### 1.5. Никель-кобальт орто-оксованадаты

В орто-оксованадатах никеля  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  или кобальта  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$  магнитный и ферроэлектрический порядки сосуществуют в некотором интервале температур, а при более высоких температурах существует только магнитный порядок. Эти соединения имеют орторомбическую решетку (пространственная группа  $Cmca$ ) и относятся к фрустрированным КагOME-лестничным кристаллическим структурам [41–45]. Параметры элементарной ячейки  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  при температуре  $\sim 15$  К, равны  $a = 5.92179(3)$  Å,  $b = 11.37105(7)$  Å и  $c = 8.22638(5)$  Å [24]. Такая структура характеризуется  $\text{NiO}_6$  или  $\text{CoO}_6$  октаэдрами, изолированными немагнитными ионами ванадия. В



$\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  ионы Ni/Co формируют волнистые слои, содержащие две неэквивалентные позиции  $4a$  и  $8e$  [24, 45].

Наличие в  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  конкурирующих взаимодействий между ближайшими  $J_1$  и следующими за ближайшими  $J_2$  соседями, а также существование магнитокристаллической анизотропии приводит к возникновению ряда спонтанных и индуцированных внешним магнитным полем фазовых переходов, и к сложным магнитным структурам [46]. Например, в недопированном ( $x = 0$ ) образце имеет место спонтанный переход из парамагнитного состояния в модулированную структуру при  $T_N = 9.1$  К. Взятая из работы [24] магнитная фазовая диаграмма для этого образца показана на рисунке 1.3а. Ниже  $T_N$  спины ориентированы, в основном, вдоль оси- $a$  так, что формируется структура типа продольной спиновой волны с волновым вектором  $\mathbf{k} \approx 2\pi/a(\delta, 0, 0)$ , где  $\delta$  зависит от температуры, и  $\delta \approx 0.28$  при  $T_N$ . В литературе [46] эта магнитная структура обозначается как  $\text{HT}_{\text{IC}}$ -фаза. С понижением температуры происходит при  $T_{LT} = 6.3$  К магнитный переход в фазу с эллиптически-поляризованной спиновой волной, эта магнитная структура обозначается как  $\text{LT}_{\text{IC}}$ -фаза. В этой фазе возникает дальний ферроэлектрический порядок. Дипольный момент равен  $1.25 \cdot 10^{-4}$  Кл/м<sup>2</sup>. Эта фаза устойчива до  $T_{\text{com}} = 3.9$  К, и в интервале (3.9–6.3) К сосуществуют дальний магнитный и ферроэлектрический порядки.

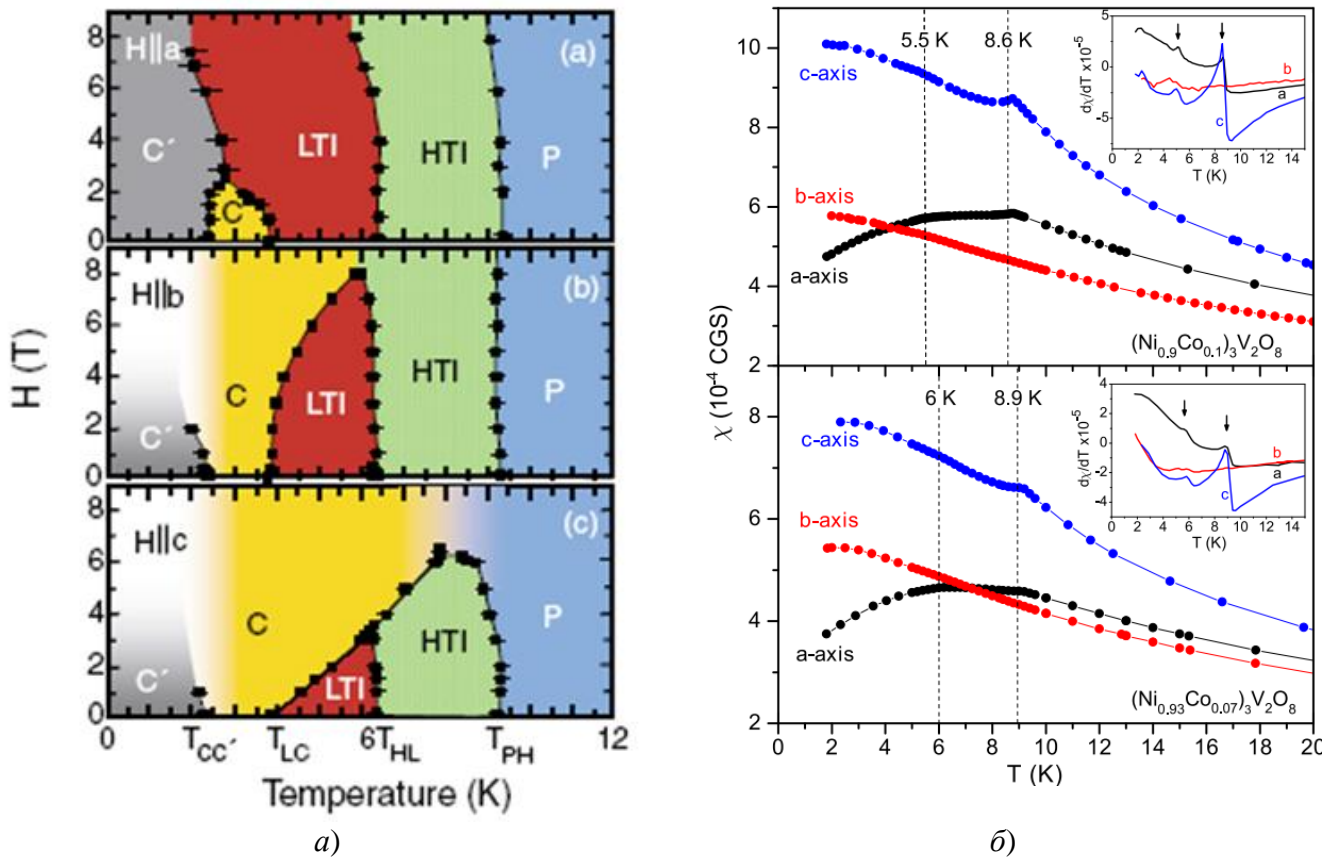


Рисунок 1.3 – (а) Магнитная фазовая диаграмма соединения  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  [24], (б) Температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов  $\text{Ni}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_8$  и  $\text{Ni}_{2.79}\text{Co}_{0.21}\text{V}_2\text{O}_8$ , и их производные зависимости, на вставках [46].

При температурах ниже  $T_{com}$  реализуется соизмеримая антиферромагнитная структура [46] и исчезает спонтанная поляризация. Частичное замещение ионов Ni ионами Co подавляет ферроэлектрический порядок при концентрации  $x > 0.8$  [46], и понижает температуры магнитных переходов, см. температурные зависимости магнитной восприимчивости на рисунке 1.3б. Поляризация и магнитоэлектрический эффект соединений  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{V}_2\text{O}_8$  существует только в низкотемпературной несоизмеримой  $\text{LT}_{\text{IC}}$  фазе [46], см. рисунок 1.4.

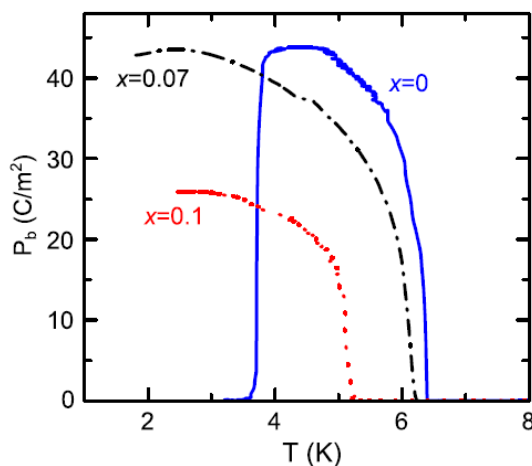


Рисунок 1.4 – Температурные зависимости электрической поляризации соединения  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  ( $x = 0$ ) и допированных кобальтом соединений  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{V}_2\text{O}_8$ ,  $x = (0.07; 0.1)$  [46].

Согласно [24], модулированный магнитный порядок в  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  обусловлен, главным образом, конкуренцией между ближайшими и следующими за ближайшими соседями ионов никеля. Состояние с несоизмеримой магнитной структурой вызывает нарушение пространственной инверсии, что приводит к возникновению ферроэлектрического момента. Обмен Дзялошинского-Мория генерирует лишь дополнительные поперечные магнитные моменты, которые несущественны для ферроэлектрической степени свободы.

Интерес к соединению  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  обусловлен также и тем, что отклонение от идеальной КагOME решетки обуславливают несколько новых слабых взаимодействий. Одно из них, возможно, очень важно для существования ферроэлектрического момента. Как следует из [47, 48], в кристалле  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  существуют две ( $b4$  и  $b9$ ) фононные моды, которые могут индуцировать наблюдаемый дипольный момент. Таким образом, на сегодняшний день еще нет однозначного вывода о механизме, ответственного за магнитоэлектрический эффект в  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ .

Частичное замещение ионов никеля ионами кобальта сопровождается значительными изменениями магнитных и ферроэлектрических свойств [44, 46, 49]. Например, такое замещение при концентрации  $x > 0.27$  подавляет переход в фазу, с сосуществованием магнитного и ферроэлектрического порядков [46]. Если это так, то изучение особенностей кристаллической струк-

туры и магнитного состояния, составов с малыми концентрациями  $x$  представляет больший интерес, чем исследования образцов с  $x > 0.27$ .

### 1.6. Литий 3d-металл ортофосфаты

Соединения  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Ni, Co, Mn}$ ) кристаллизуются в структуру, которая описывается ромбической пространственной группой  $Pnma$ . Они являются мультиферроиками, в которых температура ферроэлектрического упорядочения меньше (на несколько градусов в  $\text{LiNiPO}_4$ ) или равна ( $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ) температуре магнитного упорядочения, что указывает на большую величину магнитоэлектрического взаимодействия в этих соединениях. В мультиферроике  $\text{LiNiPO}_4$  температурный переход из соизмеримой (С) антиферромагнитной структуры в парамагнитное состояние, происходит через промежуточную несоизмеримую (IC) АФМ фазу [50]. Этот мультиферроик испытывает фазовый переход (ФП) первого рода из С АФМ фазы в IC АФМ при температуре  $T_{C-IC} = 20.8$  К. При  $T_N = 21.8(5)$  К происходит ФП второго рода в парамагнитное состояние [51]. На рисунке 1.5а показан участок нейтронограммы  $\text{LiNiPO}_4$  с магнитными рефлексамии вблизи температур МФП. Наличие двух сателлитов  $(0, 1 \pm q, 0)$  слева и справа от рефлекса  $(010)$  свидетельствует о несоизмеримой магнитной структуре с волновым вектором  $k_{IC} = (0, q, 0)$  [50]. В соединении  $\text{LiMnPO}_4$  существует только переход из соизмеримой фазы с АФМ порядком в парамагнитное состояние ( $T_N = 33.85$  К) [52]. В  $\text{LiCoPO}_4$  соизмеримая АФМ фаза с дальним порядком формируется из фазы с ближним магнитным порядком при  $T = 20.8$  К (см. рисунок 1.5б) [53].

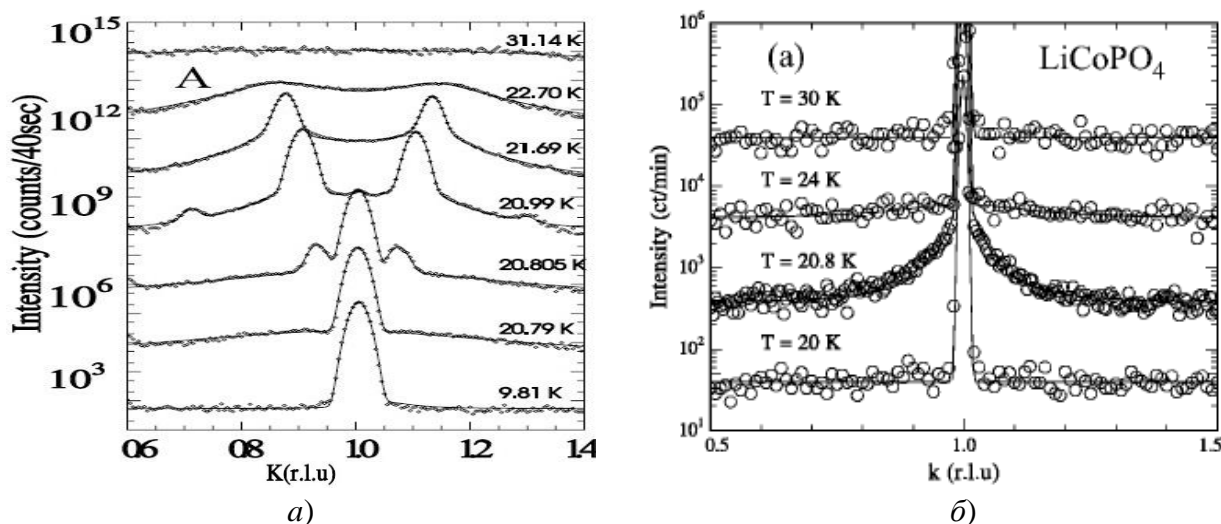


Рисунок 1.5 – Слева (а), участок нейтронограмм  $\text{LiNiPO}_4$ , одиночный рефлекс – АФМ соизмеримая структура (2–19) К, наличие дополнительных двух рефлексов  $(0, 1 \pm q, 0)$  свидетельствует о несоизмеримой магнитной структуре  $20.80 \text{ К} < T \leq 21.70 \text{ К}$  [50]; справа (б), рефлекс нейтронограмм  $\text{LiCoPO}_4$  вблизи температуры Нееля [53].

В этой группе ортофосфатов соединение  $\text{LiNiPO}_4$  выделяется наличием узкого температурного интервала перехода из антиферромагнитной С фазы в парамагнитное состояние через

IC АФМ фазу [50]. На рисунке 1.6а приведена соответствующая  $\text{LiNiPO}_4$  фазовая диаграмма [54]. Она построена для ориентации магнитного поля вдоль ОЛН (ось- $c$ ) [54]. С ростом поля область существования IC АФМ структуры расширяется в область низких температур и при достижении  $H \approx 125$  кЭ полностью подавляет соизмеримую АФМ. Фазовая диаграмма  $\text{LiNiPO}_4$  для магнитного поля, приложенного вдоль ОТН (ось- $b$ ) показывает отсутствие смещения температуры  $T_{IC-C}$  при увеличении поля, вплоть до 160 кЭ [54]. Резкое уменьшение интенсивности рефлекса  $(0, 1, 0)$  на нейтронограмме свидетельствует о ФП первого рода в несоизмеримую АФМ структуру с волновым вектором  $k_{IC} = (0, q, 0)$ , где  $q$  изменяется от 0.070 до 0.155 ед. обратной решетки, с ростом температуры [55]. В работе [50] приведены температурные зависимости магнитоэлектрического коэффициента соединения  $\text{LiNiPO}_4$  измеренные вдоль ОТН (оси- $a$ ) и ОЛН (оси- $c$ ). При  $\sim 20.8$  К наблюдается ФП первого рода, выше этой температуры МЭ коэффициент равен нулю. Исчезновение магнитоэлектрического коэффициента соответствует температуре ( $T_{C-IC}$ ) перехода из соизмеримой АФМ структуры в несоизмеримую АФМ структуру.

В модулированной фазе и в отсутствие магнитного поля, магнитные моменты имеют только  $c$ -компоненту с максимальным значением  $\mu_{4c} \approx (0, 0, 1.2)$   $\mu_B$ . Магнитную структуру можно рассматривать, как поперечную спиновую волну, распространяющуюся вдоль вектора  $k_{IC} = (0, q, 0)$ , где  $q = (0.07-0.16)$  ед. обратной решетки [50, 54].

Следует отметить, что в IC фазе соединения  $\text{LiNiPO}_4$ , поляризации не появляется. Магнитоэлектрические свойства проявляются только в фазе с соизмеримой антиферромагнитной структурой, в которой волновой вектор  $k_C = 0$  [56]. Магнитная фазовая диаграмма  $\text{LiMnPO}_4$  не содержит несоизмеримой структуры [57], см. рисунок 1.6б. В нулевом магнитном поле магнитные моменты упорядочены АФМ вдоль оси- $a$  (ОЛН).

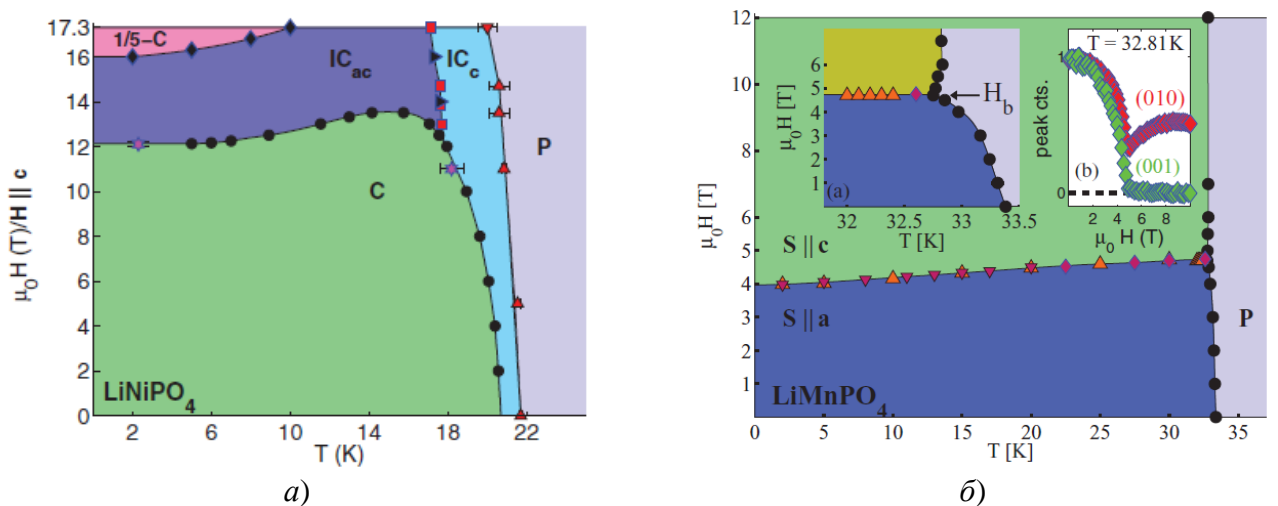


Рисунок 1.6 – Магнитная фазовая диаграмма соединений: (а) –  $\text{LiNiPO}_4$  [54, 58] и (б) –  $\text{LiMnPO}_4$  [57].

Критические температуры для  $\text{LiNiPO}_4$  могут быть оценены из анализа зависимостей первой производной магнитной восприимчивости от температуры по методике, описанной в работах [51, 55, 56]. Так, например, при охлаждении образца в нулевом внешнем поле (ZFC режим), и нагревании образца в поле 20 кЭ (FC режим), в работе [51] для  $\text{LiNiPO}_4$  показано, что температура перехода в магнитоупорядоченное состояние с несоизмеримой магнитной структурой равна  $T_2 = 21.8(5)$  К. На зависимости первой производной восприимчивости от температуры  $\delta\chi/\delta T$ , точка перегиба соответствует температуре  $T_2$ . Максимум производной  $\delta\chi/\delta T$  и скачок  $\chi$  при  $T_1 = 20.8(5)$  К указывает на температуру перехода в соизмеримую фазу, см. рисунок 1.7.

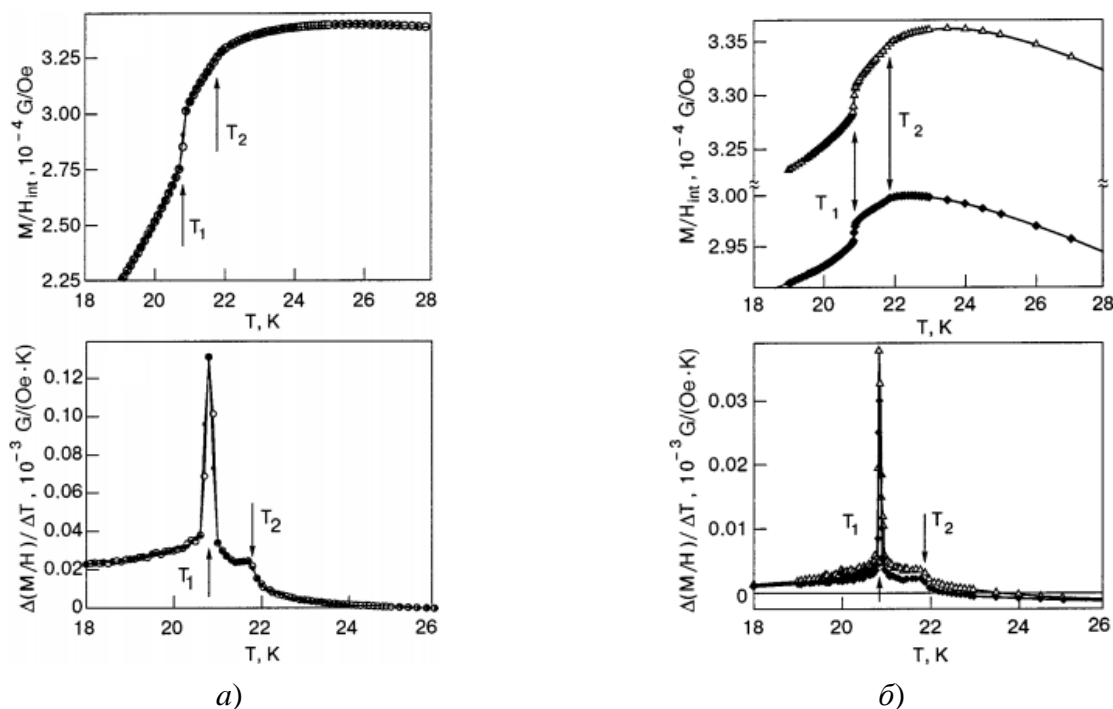


Рисунок 1.7 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости (сверху) ее производные (снизу) для соединения  $\text{LiNiPO}_4$ , измеренные вдоль оси-с (а), оси-а (б) [51].

В состоянии с соизмеримой структурой, магнитные моменты 3d-ионов в  $\text{LiNiPO}_4$  упорядочены АФМ по С-типу в позиции 4с: (+, +, -, -). В соединениях  $\text{LiCoPO}_4$  вектор антиферромагнетизма ориентирован вдоль оси-*b* [59–61].

Природа возникновения магнитоэлектрического эффекта и его связь с механизмами МФП, наличием или отсутствием IC фазы в литий 3d-металл ортофосфатах, пока не выяснена, хотя они исследуются достаточно давно, (см., например [62–64]). Большинство экспериментальных исследований линейного магнитоэлектрического эффекта, в соединениях  $\text{LiMPO}_4$ , ограничены изучением только квазистатических свойств. В работах [50, 65] показано, что материалы семейства  $\text{LiMPO}_4$ , где  $M = (\text{Ni}; \text{Co}; \text{Mn})$  обладают высокими значениями магнитоэлектрического эффекта.

Соединения  $\text{LiNiPO}_4$  поляризуются вдоль оси-а (оси-с), если приложить магнитное поле вдоль оси-с (оси-а) [54], таким образом магнитоэлектрический эффект наблюдается в плоско-

сти-хз, перпендикулярной к оси-*b* [50]. На рисунке 1.8 приведены температурные зависимости МЭ коэффициента соединения  $\text{LiNiPO}_4$  измеренные вдоль *c*-оси (а) и *a*-оси (б) [50, 54]. Линейный МЭ коэффициент в магнитном поле 5 кЭ, в области соизмеримой АФМ при температурах ниже  $T \leq 20.8$  К составляет  $\alpha \leq 2.0$  пСм/м [50], что значительно выше, чем в случае рассмотренных мультиферроиков  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$ . Пока не ясно, почему в  $\text{LiMPO}_4$  ортофосфатах имеет место высокое значение МЭ коэффициента  $\alpha$  [56, 66].

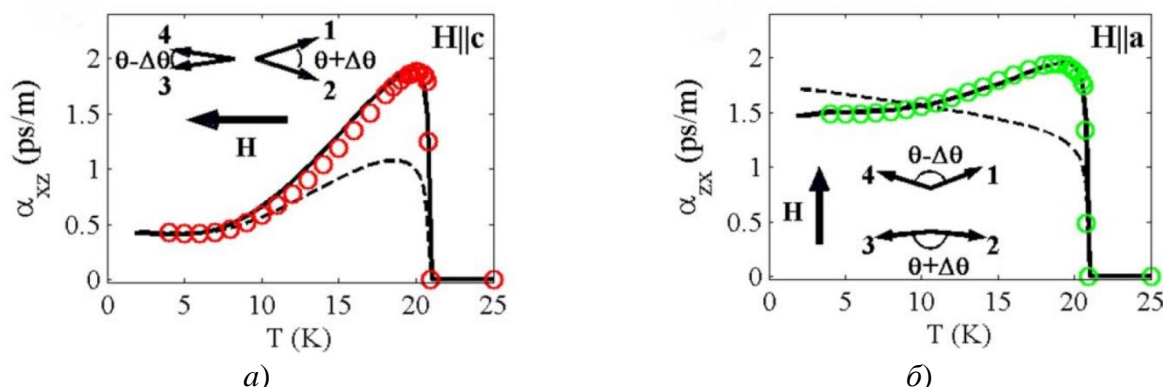


Рисунок 1.8 – Температурные зависимости магнитоэлектрического коэффициента соединения  $\text{LiNiPO}_4$  измеренные вдоль *c*-оси (а) и *a*-оси (б) [50, 54].

Магнитный переход к несоизмеримой фазе не сопровождается структурными изменениями. Это позволяет предположить [50], что механизм возникновения несоизмеримой фазы обусловлен кроссовером, происходящим из-за зависимости энергии кристалла от размерности, т.е. переходом от системы Гайзенберговского типа (XY тип) к модели Изингового типа. Возможно, что с этим связано и наличие температурно-зависимой щели (1.5–2) мэВ в спин-волновой дисперсионной кривой [56].

### 1.7. Соединения на основе феррита висмута

Феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  – наиболее исследованный к настоящему времени мультиферроик. Его кристаллическая структура хорошо описывается в рамках ромбоэдрической пространственной группы  $R3c$ . Параметры элементарной ячейки в гексагональной установке при комнатной температуре, равны:  $a \approx 5.58$  Å и  $c \approx 13.9$  Å. Уже первые нейтронографические измерения [67, 68] показали, что в  $\text{BiFeO}_3$  существует ближний антиферромагнитный порядок G-типа ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , при котором каждый 3d-ион окружен шестью ионами с противоположной ориентацией спинов. Температура возникновения антиферромагнитного упорядочения составляет по разным данным от 643 К до 655 К [67, 69–71]. Смещение ионов железа и висмута из своих centrosymmetricheskikh позиций приводит к возникновению спонтанной поляризации вдоль направлений  $[111]_{\text{тн}}$ . Сегнетоэлектрические свойства  $\text{BiFeO}_3$  (петли поляризации) впервые были исследованы в [72]. Поляризация в объемных образцах достигает  $\sim 3.5$  мкКл·см<sup>-2</sup> вдоль направле-



ния  $[100]_{\text{rh}}$  и  $6.1 \text{ мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$  вдоль направления  $[111]_{\text{rh}}$ . Температуры ферроэлектрического упорядочения в  $\text{BiFeO}_3$ , определенные в разных исследованиях, несколько различаются, но лежат в интервале  $\sim(1083\text{--}1118) \text{ К}$  [70, 73–75]. Более поздние измерения [76, 77] выявили наличие дальнего магнитного упорядочения, несоизмеримого с периодом кристаллической решетки. Магнитная структура  $\text{BiFeO}_3$  – спиновая циклоида с волновым вектором  $\mathbf{k} = (0.0045, 0.0045, 0)$  или периодом  $\sim(620\pm 20) \text{ \AA}$ . Магнитные моменты ионов железа поворачиваются в плоскости  $(110)$ , вдоль распространения  $[110]_{\text{hex}}$  циклоиды. На рисунке 1.9 приведены кристаллическая и магнитная структуры  $\text{BiFeO}_3$ , предложенные в работах [76, 78].

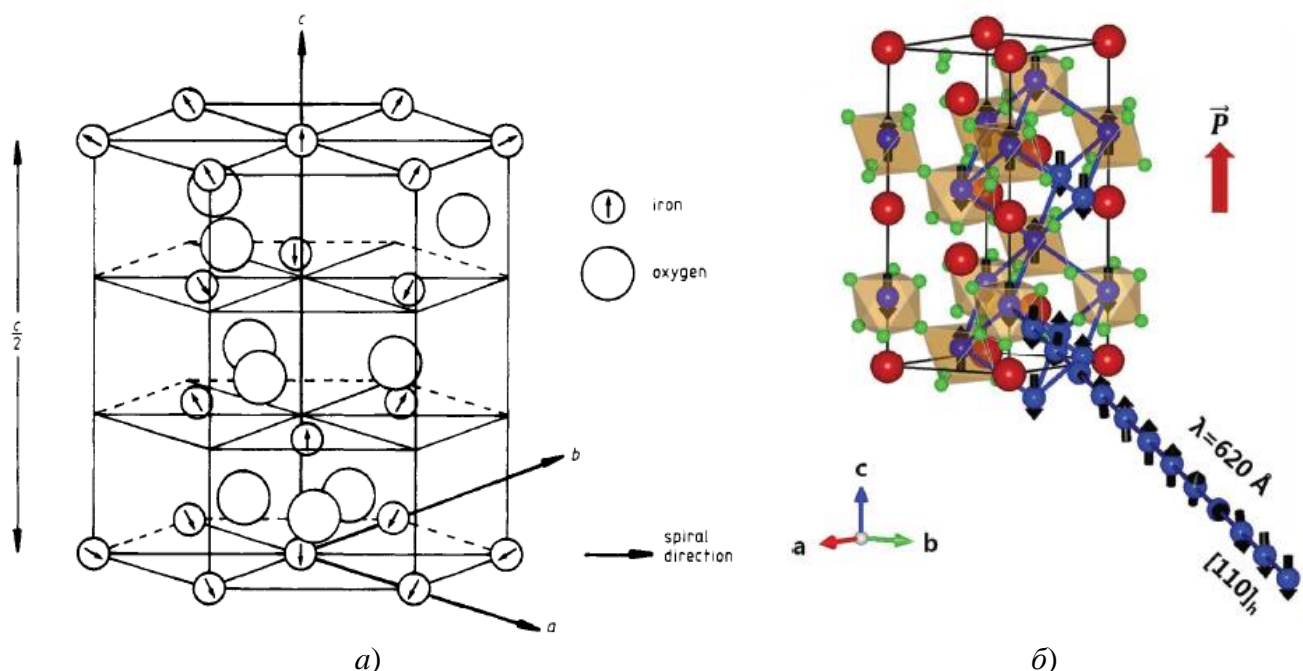


Рисунок 1.9 – (а) Схематичное изображение кристаллической решетки  $\text{BiFeO}_3$  (большие кружки – ионы кислорода, маленькие со стрелками – ионы железа с направлением спинов). Вдоль  $[110]$  формируется циклоида с периодом  $\sim 620 \text{ \AA}$  [76]; (б) более позднее, тоже самое, представление кристаллической  $R3c$  и магнитной структуры по типу спиновой циклоиды в  $\text{BiFeO}_3$  [78].

Наличие спиновой циклоиды и ближнего антиферромагнитного упорядочения приводит к тому, что средние по объему значения намагниченности в феррите висмута приближается к нулю. В отсутствие спиновой циклоиды в феррите висмута имеет место большой линейный магнитоэлектрический эффект [79]. Существует несколько вариантов подавления несоизмеримой магнитной структуры, например: при приложении внешнего магнитного поля [7, 80], или в результате структурных фазовых переходов, вызванных например частичным замещением ионов  $\text{Bi}$  ионами  $\text{La}$  [81–83], ионов  $\text{Fe}$  – ионами  $\text{Mn}$  [84] или  $\text{Dy}$  [85]. С другой стороны допирование позволяет минимизировать содержание примесных фаз [86], и может индуцировать состояние со спонтанной намагниченностью.

Известно, что образование основной фазы феррита висмута во всех случаях проходит через промежуточные соединения ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и неидентифицируемые фазы). В интервале

температур (790–830) °С проявляется два эндотермических эффекта [87], см. фазовую диаграмму соединений  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  на рисунке 1.10. Первый эндотермический эффект наблюдается при 790 °С, когда согласно [88], происходит полиморфное превращение. Второй эндотермический пик объясняется за счет разложения образца на основную фазу и две примесные фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Из-за особенностей фазовой диаграммы получить однофазные поликристаллические образцы мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  достаточно сложно, частичное замещение (до 15 %) ионов Fe ионами Mn, или ионов Bi, например ионами Ba или La позволяет упростить процесс синтеза [86], не изменяя пространственную группу исходного материала. Замещение 5 % ионов Fe ионами Mn в  $\text{BiFeO}_3$  позволяет получить однофазный феррит висмута, имеющий большую величину МЭ [86]. Легирование феррита висмута ионами титаната бария, также позволяет синтезировать однофазные материалы  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ , сохраняющие свойства мультиферроика.

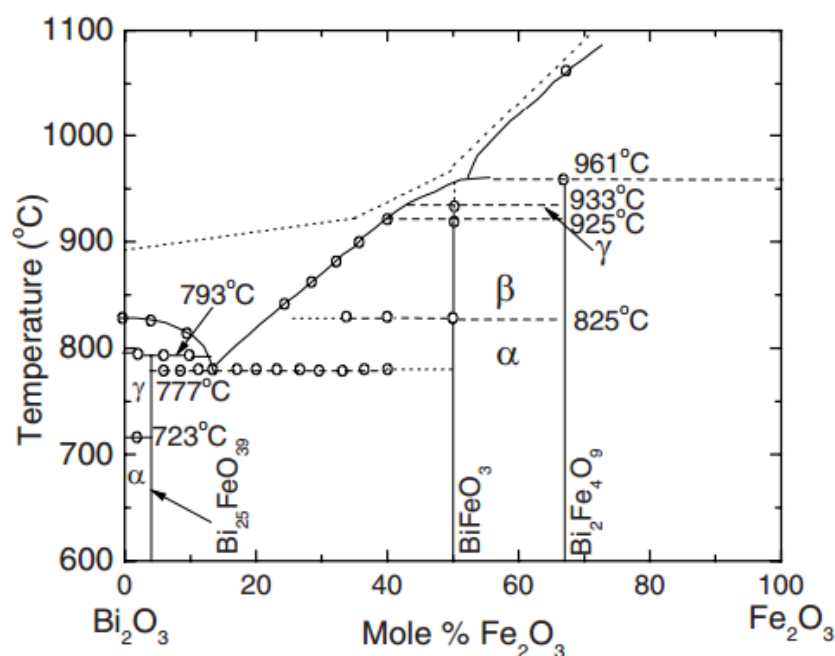


Рисунок 1.10 – Фазовая диаграмма соединений  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  [87].

Таким образом, феррит висмута – наиболее интенсивно исследуемый мультиферроик [76], что объясняется его потенциальным применением в системах записи информации, в качестве датчиков магнитного поля и т.д. Однако чтобы этот мультиферроик нашел широкое применение, его магнитное упорядочение должно быть трансформировано из антиферромагнитного состояния в состояние со спонтанной намагниченностью. Несмотря на многочисленные попытки, добиться этого пока не удалось [89]. Но сформулирована гипотеза, что, возможно, удастся индуцировать ферромагнитный момент  $\text{BiFeO}_3$ , если частично разупорядочить кристаллическую решетку феррита. Разупорядочения кристаллической решетки можно добиться, например, путем облучения быстрыми нейтронами, электронами или тяжелыми ионами ( $\gamma$ -облучение) [90–92]. В литературе имеется лишь несколько работ, посвященных исследованию облучения массивных мультиферро-



иков, в основном, изучалось влияние облучения на свойства пленок [90]. Например, в [91] показано, что облучение тяжелыми ионами изменяет магнитные свойства тонких пленок  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$ . Согласно выводу, сделанному в работах [90, 91] облучение феррита висмута тяжелыми ионами или высокоэнергетическими электронами вызывает уменьшение примесных фаз соединений.

Магнитные свойства и уточненная кристаллическая структура образцов на основе ферритов висмута, в том числе после облучения быстрыми нейтронами, важны для установления микроскопических механизмов, приводящих к увеличению их магнитоэлектрического эффекта, до уровня практических приложений этих материалов в устройствах записи и хранения информации, датчиков магнитного поля и т.д.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 1

В мультиферроиках существует сильная связь между магнитной подсистемой, кристаллической решеткой и ферроэлектрической подсистемой. Для выяснения механизма такой сильной связи, представляет интерес изучить композитные (двухфазные) и гомогенные (однофазные) мультиферроики. Во-первых, это композитные материалы ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{BaTiO}_3$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4+\text{BaTiO}_3$ ). Во-вторых, мультиферроики второго типа, в которых поляризация возникает при более низких температурах, чем реализуется дальний магнитный порядок (соединения на основе  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ,  $\text{LiNiPO}_4$  и  $\text{LiMnPO}_4$ ). И мультиферроики первого типа, в которых дальний магнитный порядок формируется при гораздо более низкой температуре, чем появляется поляризация (соединения на основе  $\text{BiFeO}_3$ ).

Как видно из литературного обзора, большинство мультиферроиков, которые будут рассматриваться в настоящей работе, обладают антиферромагнитными структурами, поэтому, во-первых их изучение с применением магнитных методик не так информативно, как нейтронографическое исследование. Во вторых, эксперименты по рассеянию нейтронов, позволяют одновременно получить данные о магнитном упорядочении и смещениях атомов, связанных с ферроэлектрической степенью свободы. Так как, это взаимодействие осуществляется через кристаллическую решетку, то их проведение, анализ и интерпретация поможет решить задачу, выяснения микроскопических механизмов, ответственных за взаимодействие между ферроэлектрической и магнитной степенями свободы в мультиферроиках.

## ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Глава 2 посвящена выбору объектов исследования, синтезу образцов и методикам измерений. В главе описано экспериментальное оборудование, которое использовалось при проведении измерений. Приведены погрешности и технические характеристики оборудования.

### 2.1. Объекты исследования и синтез образцов

#### 2.1.1 Синтез композитных мультиферроиков $(y)\text{NiFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$ и $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$

Синтез образцов выполнен в лаборатории оксидных систем Института химии твердого тела УрО РАН, совместно с Т.С. Карповой и к.х.н. Е.В. Владимировой. Феррит кобальта  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  синтезировали термическим гидролизом смеси хлоридов кобальта и железа, взятых в соотношении 1:2. Исходными реагентами были металлический кобальт и железо. Навески 3d-металлов растворяли в разбавленной (1:1) соляной кислоте  $\text{HCl}$ . Полученные растворы смешивали вместе, и выпаривали до образования солей. Смесь, полученных таким образом, солей прокаливали в трубчатой печи с постоянным потоком воздуха и водяного пара. Конечный отжиг прекурсоров проведен при температуре  $\sim 1000^\circ\text{C}$  в течение трех часов. Скорость нагрева поддерживалась постоянной и равной  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , методика подробно описана в работах [93, 94]. Шпинель феррита никеля  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  была синтезирована также термическим гидролизом смеси хлоридов никеля и железа в молярном соотношении 1:2. В качестве исходных реагентов использовались металлы  $\text{Ni}$  и  $\text{Fe}$ . Навески металлов растворяли в соответствующем количестве разбавленной (1:1)  $\text{HCl}$ , полученные растворы смешивали и выпаривали до состояния влажных солей. Полученную смесь солей прокаливали в трубчатой печи в постоянном потоке воздуха и водяного пара. Конечная температура синтеза определялась экспериментально путем ступенчатого увеличения от  $900^\circ\text{C}$  до  $1000^\circ\text{C}$ . Скорость нагрева поддерживалась на уровне  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Время синтеза  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  составляла 3 часа, методика описана в работе [95]. Титанат бария  $\text{BaTiO}_3$  был получен твердофазным синтезом окислов  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{TiO}_2$ .

Полученные поликристаллические магнитные компоненты соединений  $(y)\text{MFe}_2\text{O}_4$ , где  $M = (\text{Ni}; \text{Co})$  смешивали с ферроэлектрической компонентой  $(1-y)\text{BaTiO}_3$  в номинальных соотношениях  $y = (0.2; 0.3; 0.4)$ . Получившиеся смеси  $(y)\text{NiFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  и  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  спрессовывались в форме таблеток диаметром 20 мм (12 мм), толщиной  $\sim 10$  мм ( $\sim 1.2$  мм) и спекалась при температуре  $\sim 1150^\circ\text{C}$  ( $\sim 1050^\circ\text{C}$ ) в течение четырех часов.

### 2.1.2 Никель-кобальт орто-оксованадаты

Образцы  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = (0.1; 0.3; 0.5)$  были любезно предоставлены нам нашим китайским коллегой Wen-Hsien Li из Национального центрального университета Тайваня. Образцы синтезированы методом твердофазной реакции, в качестве исходных компонентов использовались оксиды  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Конечный отжиг образцов был выполнен при температуре  $800^\circ\text{C}$  в корундовом тигле.

### 2.1.3 Флюсовый метод синтеза монокристаллов литий 3d-металл ортофосфатов

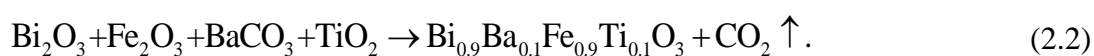
Монокристаллы  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$  и  $\text{LiMnPO}_4$  получены Н.В. Урусовой (Уральский федеральный университет) в Лаборатории квантовой химии и спектроскопии Института химии твердого тела УрО РАН, вместе с Ю.А. Барыкиной и д.х.н. Д.Г. Келлерман. Использовался флюсовый метод, в присутствии  $\text{LiCl}$ . Хлорид лития выбран в качестве флюса, поскольку он состоит только из элементов, присутствующих в конечном соединении и имеет достаточно низкую вязкость в расплавленном состоянии, что благоприятно с точки зрения стабильного роста. Исходными реагентами для получения монокристаллов служили  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $M\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , где  $M = (\text{Ni}; \text{Co}; \text{Mn})$ . Химическая реакция, протекающая в ходе синтеза, может быть записана уравнением:



где  $M = (\text{Ni}; \text{Co}; \text{Mn})$ . Для этой реакции, как указано в [96], стехиометрическое молярное отношение реагирующих веществ не требуется. При этом оптимальное мольное соотношение между конечным продуктом  $\text{LiMPO}_4$  и флюсом  $\text{LiCl}$  в исходной смеси составляет 1:3. Синтез вели в платиновом тигле объемом 10 мл, который был заполнен (15–20) г стехиометрической смеси порошков для последующего плавления. Хлорид лития обладает высокой летучестью, поэтому тигли были запечатаны алундовой крышкой. Соединения подвергались нагреванию и выдержке при температурах от 600 до 900 °C. Были получены монокристаллы размером до 5 мм.

### 2.1.4 Синтез $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$

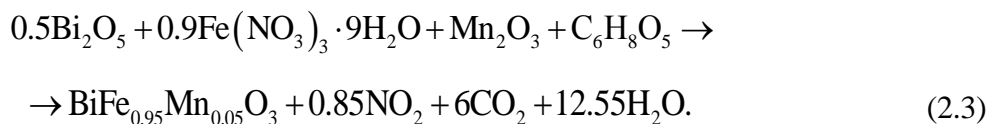
Поликристаллический образец  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$  был получен доктором Seongsu Lee (Корейский исследовательский институт атомной энергии) методом кристаллизации в растворе, в соответствии с уравнением реакции (2.2):



Чтобы избавиться от примеси  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , которая обычно формируется во время синтеза соединений  $\text{BiFeO}_3$ , порошок прокаливали при температуре  $\sim 760^\circ\text{C}$ , в течение 3 часов.

### 2.1.5 Получение $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

Синтез  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  выполнен в Институте химии твердого тела УрО РАН Т.С. Карповой. Поликристаллическое соединение  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  было получено цитратно-нитратным синтезом, с допированием марганца в подрешетку железа. Реакция проводилась по следующей схеме уравнения (2.3):



Готовились растворы оксида висмута, кристаллогидрата нитрата железа и оксида марганца (III) с добавлением азотной кислоты. Полученные растворы смешивали с лимонной кислотой и выпаривали до образования сухого остатка. Термическую обработку проводили в течение 3 часов в температурном интервале (500–600) °С и с шагом 50 °С.

### 2.1.6 Твердофазный синтез $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$

Поликристаллический образец  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  был любезно предоставлен нам профессором Уральского федерального университета А.Л. Холкиным. Синтез образца выполнил Д.В. Карпинский из Научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению. Образец получен по обычной керамической технологии методом двухступенчатого твердофазного синтеза. Температура синтеза составляла 930 °С, методика подробно описана в работе [97].

## 2.2. Оборудование, измерительные установки, методики и условия измерений

Большинство мультиферроиков, которые будут рассматриваться в настоящей работе, обладают антиферромагнитными структурами (см. Главу 1), что, в значительной степени, ограничивает детальное изучение магнитной структуры и свойств мультиферроиков с помощью магнитных методов исследования. Поэтому основным методом исследования являлся метод упругого когерентного рассеяния нейтронов. В качестве дополнительных методов исследования были использованы магнитометрические, диэлектрические, микроскопические и рентгенографические методы измерений.

### 2.2.1 Дифрактометры

Рентгенографические измерения были выполнены на дифрактометре высокого разрешения (BRUKER, Advance D8) и на дифрактометре ДРОН-2 (Россия). Рентгенограммы образцов получены при комнатной температуре, в геометрии по Брэггу-Брентано. Использовалось мономатическое  $\text{Cu K}_\alpha$  (30 кВ, 10 мА) излучение  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ .

Нейтронографические измерения выполнены на дифрактометрах Д-2, Д-3 и Д-7 (реактор ИВВ-2М, г. Заречный) в углах по  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $130^\circ$ , с шагом в  $0.1^\circ$  и использованием длин волн  $\lambda = 1.805 \text{ \AA}$ ,  $2.429 \text{ \AA}$ ,  $1.528 \text{ \AA}$  соответственно. Измерения малоуглового рассеяния нейтронов проведены на установке Д-6, со средней длиной волны нейтронов  $\lambda = 4.5 \text{ \AA}$  и минимальным  $q = 0.045 \text{ \AA}^{-1}$ .

Дифрактометр Д-2 (длина волны нейтронов  $\lambda = 1.805 \text{ \AA}$ ) предназначен для нейтронографических исследований кристаллической и магнитной структуры и фазового состава материалов, в том числе и облученных образцов. Угловое разрешение  $\Delta d/d = 1 \%$ .

Нейтронный дифрактометр Д-3 (длина волны нейтронов  $\lambda = 2.429 \text{ \AA}$ ) предназначен для исследования кристаллической и магнитной структуры материалов с большими межплоскостными расстояниями. Рабочий интервал углов составляет от  $1^\circ$  до  $110^\circ$ . Минимальный угол поворота стрелы гониометра равен  $0.05^\circ$ . Погрешность определения угла поворота стрелы составляет  $\pm 0.006^\circ$ . Минимальный угол поворота стола гониометра равен  $0.05^\circ$ . Погрешность определения угла поворота стола составляет  $\pm 0.006^\circ$ . Установка позволяет проводить исследования моно- и поликристаллических образцов. Основная погрешность системы регистрации нейтронов не более  $0.7 \%$ .

Принципиальная схема дифрактометра Д-3 приведена на рисунке 2.1. Нейтроны из активной зоны реактора ИВВ-2М через горизонтальный экспериментальный канал ГЭК-3 выводятся на кристаллы-монокроматоры. Пучок нейтронов с длиной волны  $\lambda = 2.429 \text{ \AA}$  формируется после отражения нейтронов от кристаллов № 1 (1) и № 2 (2). Кристалл № 1 – ориентированный плоскостью (002) пиролитический графит с мозаичностью  $1^\circ$ . Кристалл № 2 – монокристалл германия, плоскость среза которого параллельна отражающей плоскости (111). Мозаичность кристалла № 2 составляет  $25'$ . Пучок нейтронов с  $\lambda = 1.690 \text{ \AA}$  формируется с помощью кристаллов № 3 (3) и № 4 (4). Кристалл № 3 и № 4 имеют характеристики близкие к кристаллу № 2. Все кристаллы установлены на юстировочных устройствах, обеспечивающих поворот и качение каждого кристалла. Пучок нейтронов направляется через ограничитель на исследуемый образец. Отраженные от образца нейтроны регистрируются нейтронным детектором. Нейтроны, не изменившие после прохождения образца своего направления, захватываются ловушками (8) и (9). Исследуемый образец (6) устанавливается в держатель, закрепленный на столе гониометра (11). Общий вид гониометра и его составные части показаны на рисунке 2.2. Значение угла поворота стола определяется с помощью датчика углового положения ВТ-100 (рисунок 2.2, поз. 5), смонтированного на оси стола гониометра. Привод стола осуществляется шаговым двигателем (3). Команды управления столом можно подавать с ручного пульта или со стойки управления дифрактометром Д-3.

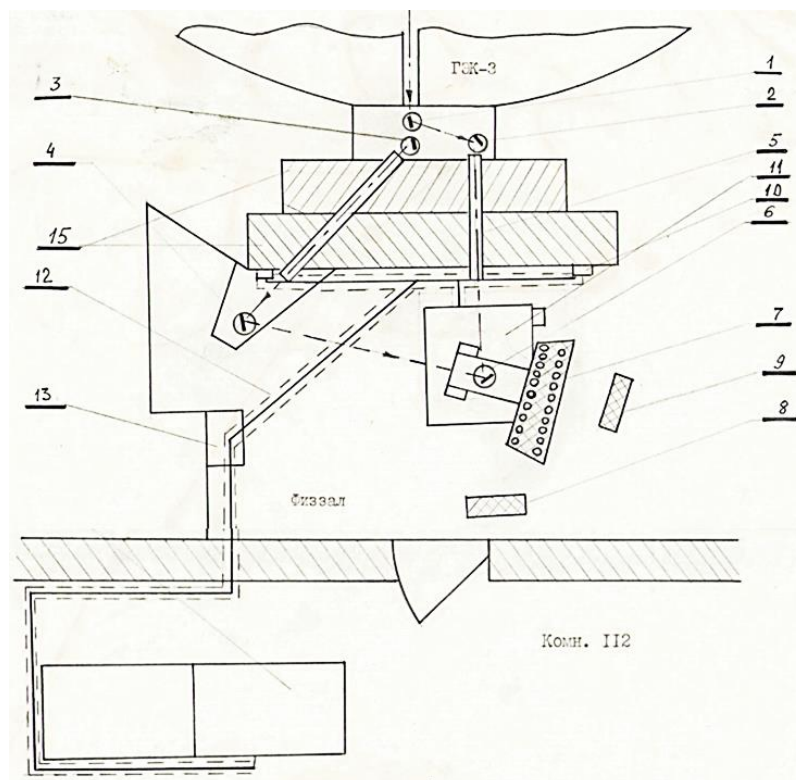


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема дифрактометра Д-3: 1 – кристалл № 1; 2 – кристалл № 2; 3 – кристалл № 3; 4 – кристалл № 4; 5 – ограничитель нейтронов с длиной волны 2.429 Å; 6 – исследуемый образец; 7 – блок детекторов эффекта (20 детекторов); 8 – ловушка для пучка нейтронов с длиной волны 2.429 Å; 9 – ловушка для пучка нейтронов с длиной волны 1.690 Å; 10 – ЛЩ; 11 – гониометр; 12 – кабельный канал; 13 – стойка управления шаговыми двигателями; 14 – электронный датчик углового перемещения; 15 – биозащита.

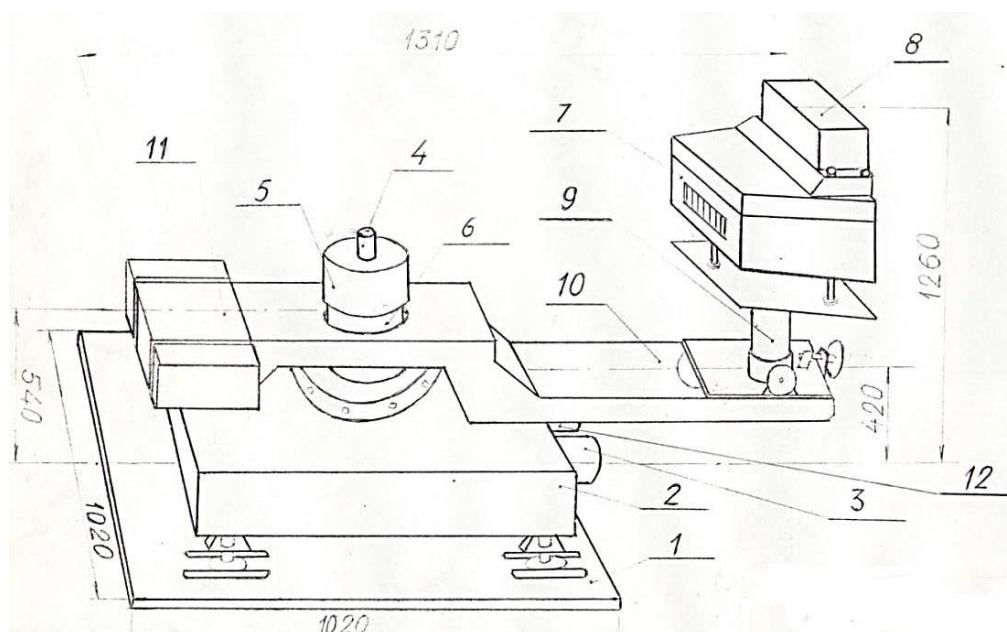


Рисунок 2.2 – Общий вид гониометра: 1 – опорная плита; 2 – корпус гониометра; 3 – шаговый двигатель стола; 4 – ось образца; 5 – кожух датчика стола; 6 – кожух датчика стрелы; 7 – блок детекторов; 8 – блок предусилителей эффекта; 9 – юстировочное устройство; 10 – стрела; 11 – противовес; 12 – двигатель стрелы.

На оси стрелы гониометра установлен датчик ВТ-100 (рисунок 2.2, поз. 6) для определения углового положения стрелы. Поворот стрелы осуществляется с помощью шагового двигателя (рисунок 2.2, поз. 12). Команды управления стрелой можно подавать с ручного пульта или со стойки управления дифрактометром Д-3.

На стреле гониометра установлен блок детекторов эффекта (рисунок 2.2, поз. 7). Внутри блока размещены 20 детекторов СНМ-16 (рисунок 2.1, поз. 7). Высокое напряжение подается от двух источников питания БНВ2-95. С одного источника питания подается напряжение на нечетные по номеру детекторы, с другого – на четные. Детекторы соединены кабелями с предусилителями, установленными в общем корпусе. Предусилители связаны с дискриминаторами, расположенными в крейте КАМАК. Используются счетчики 401.

Нейтронографические измерения при температурах (300–1000) К были выполнены, в Институте Лауэ-Ланжевена с использованием дифрактометра В1 (г. Гренобль, Франция), длина волны нейтронов  $\lambda = 1.5395 \text{ \AA}$ . Нейтронограммы при температурах (2.8–293) К получены на порошковом дифрактометре высокого разрешения в Корейском институте атомной энергии, смонтированном на горизонтальном канале исследовательского реактора HANARO (г. Тэджон, Республика Корея) с длиной волны нейтронов  $\lambda = 1.835 \text{ \AA}$ .

Ориентация кристаллографических осей монокристаллов  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$  и  $\text{LiMnPO}_4$  определена методом Лауэ, с применением двухосевого монокристалльного дифрактометра XRD Laue Camera (TRY-IP-YGR). Ускоряющее напряжение 30 кВ, ток 20 мА, время экспозиции составляло 3 минуты, размер изображения Лауэграммы (80x120) мм<sup>2</sup>.

### 2.2.2 Облучение образцов $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$

Облучение образцов  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  быстрыми нейтронами с энергией  $E_{\text{эфф.}} \geq 0.1 \text{ МэВ}$  проводилось при температуре 340 К в герметичных алюминиевых ампулах в водной полости реактора ИВВ-2М (Свердловская обл., г. Заречный), сотрудниками Института физики металлов УрО РАН к.ф.-м.н. А.Е. Теплых и к.ф.-м.н. В.Д. Пархоменко. В случае образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  был достигнут флюенс  $\Phi = 4.6 \cdot 10^{19} \text{ н/см}^2$ . Образец  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  был облучен флюенсом  $\Phi = 5.0 \cdot 10^{20} \text{ н/см}^2$ .

### 2.2.3 Магнитометры

Измерения полевых зависимостей удельной намагниченности композитных мультиферроиков  $(y)\text{NiFe}_2\text{O}_4 + (1-y)\text{BaTiO}_3$  и  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4 + (1-y)\text{BaTiO}_3$  с  $y = (0.2; 0.3; \text{ и } 0.4)$  проводились с помощью вибрационного магнетометра КВАНС-1, прошедшего калибровку по эталонному образцу никеля в форме диска высотой  $h = 0.3 \text{ мм}$  массой  $m_{\text{Ni}} = 80.2 \text{ мг}$ , с аттестованным значением

удельной намагниченности в магнитном поле 10 кЭ, равной  $54.4 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ . Магнитное поле было ориентировано перпендикулярно плоскости образцов.

Вибрационный магнитометр «ВИБР» применяли для исследования магнитных свойств  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , до и после облучения быстрыми нейтронами, при температуре 239 К в интервале магнитных полей (0–20) кЭ. Погрешность в определении величины намагниченности составляла  $\pm 1.5 \%$ .

Температура Кюри композитных мультиферроиков определена из данных температурных зависимостей магнитной восприимчивости образца в переменном магнитном поле. Диапазон рабочих температур установки, предназначенной для измерения магнитной восприимчивости поликристаллических образцов, составлял (300–900) К. Образец плотно засыпался и обжимался с двух сторон в медной трубке диаметром 3 мм и длиной  $\sim 8$  мм. Скорость нагрева составляла до 10 К/мин. Абсолютная погрешность определения температуры образца не превышала  $\pm 5$  К. Амплитуда напряженности переменного магнитного поля 50 Э, частота 81 Гц.

Измерения восприимчивости образцов  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  были выполнены в переменном магнитном поле, амплитудой 10 Э и частотой 100 Гц в Национальном центральном университете Тайваня.

Полевые и температурные зависимости намагниченности монокристаллов  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$  и  $\text{LiMnPO}_4$  были измерены с помощью магнитоизмерительных установок (Magnetic Property Measurement System) MPMS-XL-7 EverCool II (Quantum Design, США) в Уральском федеральном университете (г. Екатеринбург, Россия) и MPMS-XL-5 EverCool в Сеульском национальном университете (г. Сеул, Республика Корея) с первичным преобразователем на основе СКВИДа. Максимальное значение напряженностей магнитного поля, создаваемого соленоидом, составляет  $H_{\max} = \pm 70$  кЭ (MPMS-XL-7) и  $H_{\max} = \pm 50$  кЭ (MPMS-XL-5). Измерения магнитного момента (магнитной восприимчивости) выполнены в температурном диапазоне (2–300) К с шагом 2 К в парамагнитной области и 0.1 К вблизи температур магнитных фазовых переходов. Диапазон измерений магнитного момента образца составляет  $(1 \cdot 10^{-8} - 3 \cdot 10^2) \text{ Гс} \cdot \text{см}^3$ .

#### 2.2.4 Установки для измерения физических свойств

Измерения теплоемкости выполнены с помощью установок для измерения физических свойств (Physical Property Measurement System) PPMS EverCool II и PPMS DynaCool (Quantum Design, США). В диапазоне (2–400) К, с шагом (2–10) К измерения проведены в Сеульском национальном университете (г. Сеул, Республика Корея) и в диапазоне (2–300) К, с шагом (0.1–5.0) К в Уральском федеральном университете (г. Екатеринбург, Россия). На рисунке 2.3 пока-



зана фотография монокристалла  $\text{LiNiPO}_4$ , размерами  $(2.0 \times 2.0 \times 1.5) \text{ мм}^3$ , смонтированного на платформе для измерений теплоемкости.

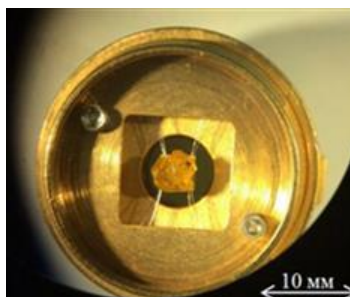


Рисунок 2.3 – Фотография монокристалла  $\text{LiNiPO}_4$ , смонтированного на платформе – держателя для измерений теплоемкости.

### 2.2.5 Сканирующий электронный микроскоп и спектрометры

Микроструктура монокристаллов исследована методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в режиме вторичных электронов при помощи микроскопа SEM COXI EM 30. Элементный состав изучен на этом же микроскопе с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализатора Bruker EDX detector (Bruker, Германия). Для проверки соотношения 3d-элементов в соединениях применяли рентгеновский флуоресцентный спектрометр на полном внешнем отражении Nanohunter. Данный прибор регистрирует химические элементы, имеющие атомную массу выше, чем у алюминия.

### 2.2.6 Многофункциональная система для измерения свойств сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических материалов

Динамические петли гистерезиса поляризации, частота измерения петель гистерезиса от 10 Гц до 1000 Гц и измерения диэлектрической проницаемости при комнатной температуре выполнены с помощью многофункциональной системы для измерения свойств сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических материалов aixPES (aixACCT, Германия).

### 2.3. Программы обработки и представления данных

Количественный анализ всех рентгено- и нейтронограмм выполнен с помощью программного пакета «FullProf»: WinPLOTR; BasIreps; Studio; Space group info; Periodic table; и другие [98]. Идентификация фаз проведена с использованием картотеки Match – Demo [99] и базы данных Materials Springer [100]. Симметричный анализ магнитных структур и описание базисных функций неприводимых представлений проведено с применением программ BasIreps, MODY, SARAh и таблиц базисных функций неприводимых представлений магнитных структур из книги О.В. Ковалева [101]. Для визуализации полиэдрических структур применялась программа

VESTA, для схематического построения магнитных структур – Fullprof Studio. Обработка Лауэ-грамм выполнена с помощью программы OrientExpress 3.4.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 2

Для исследований кристаллической и магнитной структуры мультиферроиков выбраны композиты  $(y)\text{NiFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  и  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  с  $y = (0.2; 0.3; \text{ и } 0.4)$  и две группы образцов, различающихся соотношением между температурами возникновения магнитного и ферроэлектрического порядков. Одна группа – мультиферроики  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = (0.1; 0.3; 0.5)$  и  $\text{LiNi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{PO}_4$  с  $M = (\text{Co}; \text{Mn})$ , в которых поляризация возникает при более низких температурах, чем реализуется дальний магнитный порядок. Вторая группа – мультиферроики  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ ,  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , и  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ , в которых магнитное упорядочение наблюдается при гораздо более низких температурах, чем возникает спонтанная поляризация.

Образцы были синтезированы в КАЕРИ (г. Тэджон, Республика Корея), в Научно-практическом центре НАН Беларуси по материаловедению (г. Минск, Белоруссия) и Институте химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург, Россия).

Как следует из литературного обзора, большинство выбранных для исследования в настоящей работе мультиферроиков, обладают антиферромагнитными структурами, поэтому для достижения цели работы и выполнения поставленных задач использован метод упругого когерентного рассеяния нейтронов, как основной метод. Нейтронографические измерения проведены в Институте физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН (г. Заречный, Россия), в Корейском исследовательском институте атомной энергии (г. Тэджон, Республика Корея) и Институте Лауэ-Ланжевена (г. Гренобль, Франция).

Рентгенографический анализ и магнитные методы измерений являются дополнительными методами в данной работе. Измерения выполнены в Уральском федеральном университете (г. Екатеринбург, Россия) и Сеульском национальном университете (г. Сеул, Республика Корея). Также применялся ряд вспомогательных методов для структурной и магнитной аттестации исследуемых соединений (малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН), рентгенофазовый анализ (РФА), энергодисперсионный элементный анализ (EDX), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), диэлектрические, тепловые и магнитометрические измерения).

### ГЛАВА 3. КОМПОЗИТНЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИКИ $(y)MFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$

Магнитоэлектрическая связь в композитах осуществляется за счет взаимодействия между кристаллическими решетками компонент и их взаимодействием с ферроэлектрической и магнитной подсистемами. Следовательно, изучая поведение структурных параметров, электрических и магнитных характеристик можно сделать вывод о МЭ связи в мультиферроиках.

Данная глава посвящена исследованию структурного состояния и магнитных свойств композитных мультиферроиков  $(y)MFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$ , где  $M = (Co, Ni)$  и  $y = (0.2; 0.3; 0.4)$ .

#### 3.1. Рентгенофазовый анализ, параметры элементарных ячеек

Исследованные, в настоящей работе, композитные мультиферроики представляют собой смесь магнитных  $MFe_2O_4$  и пьезоэлектрических частиц  $BaTiO_3$ . При комнатной температуре кристаллическая структура магнитной ( $MFe_2O_4$ ) подсистемы хорошо описывается кубической пространственной группой  $Fd-3m$ , а ферроэлектрической ( $BaTiO_3$ ) подсистемы – тетрагональной группой  $P4mm$ .

В качестве примера, на рисунке 3.1 приведена экспериментальная и расчетная рентгенограммы композитного мультиферроика  $(0.2)NiFe_2O_4+(0.8)BaTiO_3$  при  $T = 297$  К. Видно, что расчетная линия удовлетворительно описывает экспериментальные точки. Рентгенограммы остальных образцов отличаются от приведенной, лишь величиной интенсивности рефлексов. Относительная интенсивность рефлексов, происходящих от шпинели  $MFe_2O_4$ , увеличивается с ростом концентрации ( $y$ ), а от перовскита  $BaTiO_3$  убывает.

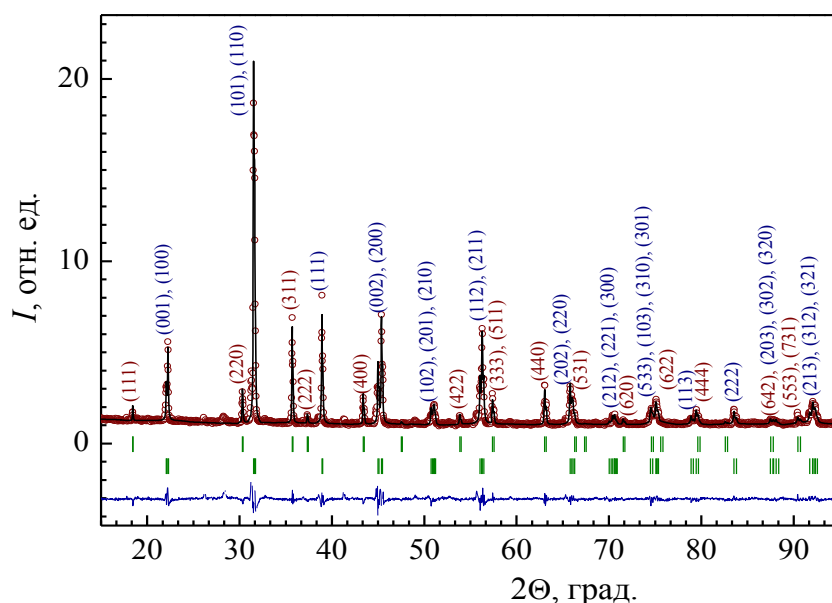


Рисунок 3.1 – Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) рентгенограммы композитного мультиферроика  $(0.2)NiFe_2O_4+(0.8)BaTiO_3$ ; линия внизу – разность между рентгенограммами; в круглых скобках – индексы Брэгговских рефлексов, верхний ряд штрихов – угловые положения рефлексов  $NiFe_2O_4$ , нижний ряд штрихов – угловые положения рефлексов  $BaTiO_3$ . Рентгенограмма получена при  $T = 297$  К, излучение  $Cu-K_\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406$  Å.

В таблице 3.1 приведены уточненные структурные параметры элементарных ячеек образцов  $(y)\text{NiFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  с  $y = (0.2; 0.3; 0.4 \text{ и } 1.0)$ . Обнаружено, что с ростом от содержания шпинели  $y = 0.2$  до  $y = 0.4$  ее элементарная ячейка увеличивается на  $\Delta a/a = 0.3 \%$ . Изменений в величине структурных параметров титаната бария в композитах с  $y = (0.2; 0.3; 0.4)$  не обнаружено. Объем элементарной ячейки магнитной компоненты во всех композитных образцах меньше объема ячейки исходного соединения  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , в то время как элементарная ячейка ферроэлектрической компоненты больше, чем в исходном  $\text{BaTiO}_3$ .

Таблица 3.1 – Уточненные параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объем  $V$  элементарных ячеек магнитной и ферроэлектрической фаз образцов  $(y)\text{NiFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$ , с номинальной концентрацией  $y = (0; 0.2; 0.3; 0.4 \text{ и } 1.0)$ . Факторы расходимости экспериментальной и расчетной рентгенограммы:  $R_f$  – профильный,  $R_{Br}$  – Брэгговский.

Параметр	(0.2)NFO+(0.8)BTO	(0.3)NFO+(0.7)BTO	(0.4)NFO+(0.6)BTO	(1.0)NFO
Магнитная компонента, пространственная группа $Fd-3m$				
$a = b = c, \text{\AA}$	8.3338(3)	8.3343(3)	8.3359(8)	8.3369(2)
$V, \text{\AA}^3$	578.79(3)	578.91(3)	579.24(7)	579.45(2)
$R_{Br}, \%$	4.1	3.3	5.1	2.3
$R_f, \%$	4.7	3.9	4.5	2.5
Ферроэлектрическая компонента, пространственная группа $P4mm$				(1.0)BTO
$a = b, \text{\AA}$	3.9944(1)	3.9944(1)	3.9944(3)	3.9902(15)
$c, \text{\AA}$	4.0263(1)	4.0265(1)	4.0263(4)	4.0296(16)
$V, \text{\AA}^3$	64.240(4)	64.246(4)	64.240(8)	64.16(4)
$R_{Br}, \%$	3.1	3.2	3.5	1.2
$R_f, \%$	2.5	2.6	2.8	1.8

В таблице 3.2 приведены уточненные структурные параметры элементарных ячеек образцов  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  с  $y = (0.2; 0.3; 0.4 \text{ и } 1.0)$ . Увеличение концентрации  $(y)$  от 0.2 до 0.4 в композите не приводит к видимым изменениям размеров элементарной ячейки

Таблица 3.2 – Уточненные параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объем  $V$  элементарных ячеек магнитной и ферроэлектрической фаз образцов  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$ , с номинальной концентрацией  $y = (0.2; 0.3; 0.4 \text{ и } 1.0)$ . Факторы расходимости экспериментальной и расчетной рентгенограммы:  $R_f$  – профильный,  $R_{Br}$  – Брэгговский.

Параметр	(0.2)CFO+(0.8)BTO	(0.3)CFO+(0.7)BTO	(0.4)CFO+(0.6)BTO	(1.0)CFO
Магнитная компонента, пространственная группа $Fd-3m$				
$a = b = c, \text{\AA}$	8.3769(4)	8.3708(12)	8.3739(5)	8.3861(3)
$V, \text{\AA}^3$	587.82(5)	586.55(2)	587.20(5)	589.76(4)
$R_{Br}, \%$	14.7	13.5	10.3	4.9
$R_f, \%$	11.1	10.8	7.7	3.7
Ферроэлектрическая компонента, пространственная группа $P4mm$				
$a = b, \text{\AA}$	3.99423(16)	3.9932(5)	3.9956(4)	–
$c, \text{\AA}$	4.02404(22)	4.0225(8)	4.0374(5)	–
$V, \text{\AA}^3$	64.20(1)	64.14(2)	64.46(1)	–
$R_{Br}, \%$	12.8	8.13	4.41	–
$R_f, \%$	8.97	5.44	3.43	–

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , а абсолютные значения параметров меньше, чем для исходного ( $y = 1.0$ ) соединения  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Как и в предыдущем случае для композитных образцов  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4 + (1-y)\text{BaTiO}_3$ , не наблюдается заметных изменений параметров элементарной ячейки титаната бария, хотя эти параметры в композитах больше, чем у исходного  $\text{BaTiO}_3$ .

### 3.2. Кристаллическая структура, результаты нейтронографических измерений

На рисунке 3.2 приведены экспериментальная и расчетная нейтронограммы соединений  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (а) и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (з) при 293 К. Все рефлексы ядерного и магнитного рассеяния на нейтронограммах соответствуют структуре шпинели. На рисунке 3.3 показаны экспериментальная и расчетная нейтронограммы ферроэлектрика  $\text{BaTiO}_3$ , общий фактор расходимости экспериментальной и расчетной нейтронограммы  $\chi^2 = 3.08\%$ , уточненные параметры содержатся в таблице 3.3.

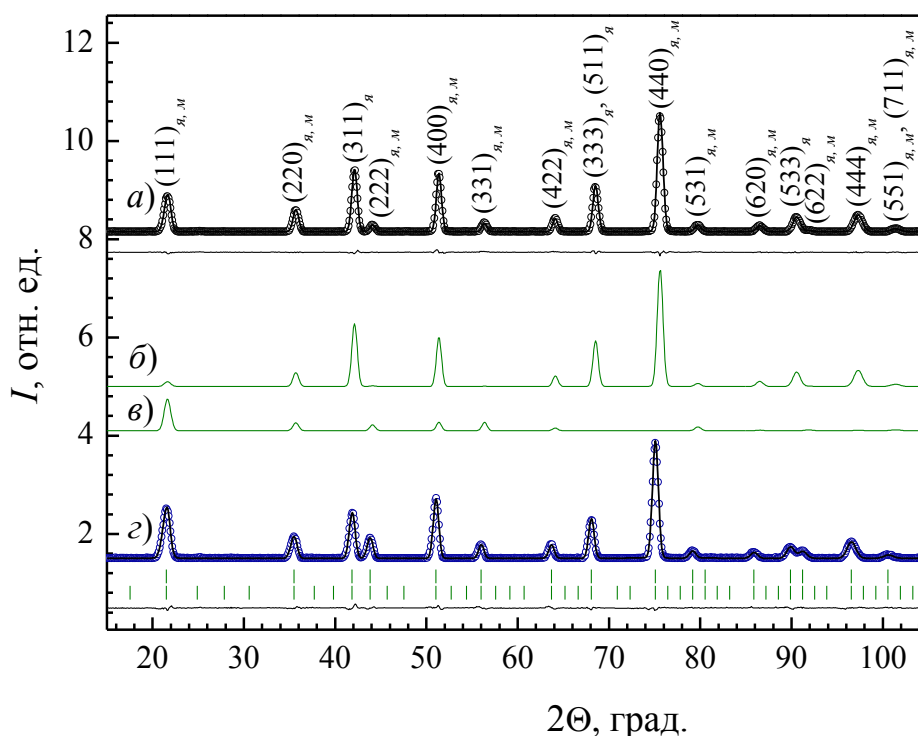


Рисунок 3.2 – (а) Экспериментальная (точки), расчетная (линия) нейтронограммы  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и разность между ними (линия внизу), в скобках – индексы Брэгговских рефлексов; (б) дифрактограмма ядерного рассеяния на  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; (в) дифрактограмма магнитного рассеяния на  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; (з) нейтронограммы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , верхний и нижний ряд штрихов – угловые положения ядерных и магнитных рефлексов, соответственно. Нейтронограммы получены при  $T = 293$  К,  $\lambda = 1.805$  Å.

Образцы со шпинелью  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  отличаются от композитов с  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  с точки зрения чувствительности дифракции нейтронов к распределению ионов 3d-переходных металлов по тетра- и окто- кристаллографическим позициям. Так как для естественной смеси изотопов амплитуды когерентного рассеяния нейтронов ядрами железа  $b_{\text{Fe}} = 0.945 \cdot 10^{-12}$  см и никеля  $b_{\text{Ni}} = 1.03 \cdot 10^{-12}$  см [102, 103] близки по величине, то определить распределение ионов Ni и Fe по кристаллографи-

ческим позициям весьма трудно. Расчет нейтронограмм с никелевой шпинелью проведен в предположении, что ионы Ni занимают половину узлов  $16d$  с координатами (0.125; 0.125; 0.125), а ионы Fe находятся в позиции  $8a$  с координатами (0.5; 0.5; 0.5) и заполняют вторую половину узлов  $16d$  (полностью обращенная шпинель), пространственная группа  $Fd-3m$ . Как видно на рисунке 3.2, при таком предположении расчетная линия хорошо описывает экспериментальные точки.

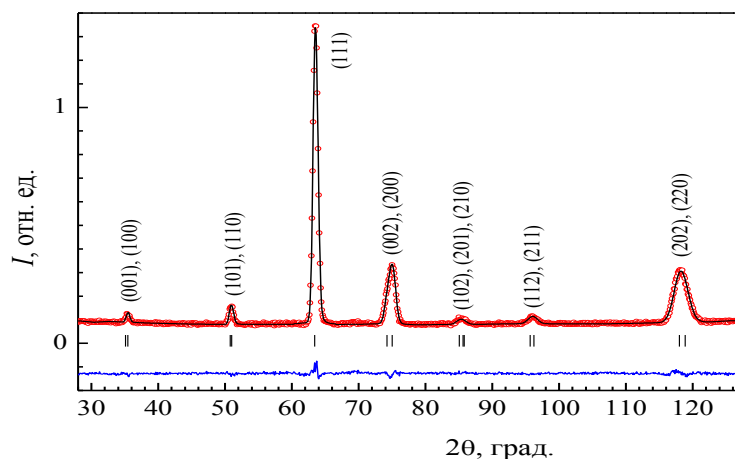


Рисунок 3.3 – Экспериментальная (точки), расчетная (линия) нейтронограммы  $\text{BaTiO}_3$  и их разность (линия внизу), в скобках – индексы Брэгговских рефлексов, штрихи – угловые положения ядерных рефлексов  $\text{BaTiO}_3$ . Нейтронограмма получена при  $T = 293 \text{ K}$ ,  $\lambda = 2.429 \text{ \AA}$ .

В исследованных нами композитах ферроэлектрическая подсистема имеет структуру перовскита, ионы Ba заселяют позицию  $1b$ : (0.5; 0.5; 0.522), ионы Ti находятся в позиции  $1a$ : (0; 0; 0), ионы кислорода занимают позиции  $1a$  и  $2c$  с координатами (0; 0;  $z$ ) и (0; 0.5;  $z$ ), соответственно.

### 3.2.1 Нейтронограммы композитов, структурная аттестация

На рисунке 3.4 представлены экспериментальные нейтронограммы композитов  $(y)\text{NiFe}_2\text{O}_4 + (1-y)\text{BaTiO}_3$  для составов с  $y = (0.2; 0.3; \text{ и } 0.4)$  при 293 К. Увеличение доли  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  в образце отчетливо проявляется в области углов  $2\theta \approx (52.0\text{--}54.5)^\circ$ , относительная интенсивность рефлексов титаната бария  $(002)_m$ ,  $(200)_m$  уменьшается с ростом концентрации  $y$ .

На рисунке 3.5 показаны экспериментальная и расчетная нейтронограммы композита  $(0.2)\text{NiFe}_2\text{O}_4 + (0.8)\text{BaTiO}_3$ , и вклады в интенсивность от ядерных и магнитных рефлексов. Из рисунка 3.5 видно, что рефлексы шпинели и титаната бария не перекрываются на углах  $2\theta \leq 78^\circ$ , это позволило нам получить значения структурных параметров компонентов, с хорошей точностью (фактор  $\chi^2 = 3.92$ ).

На рисунке 3.6 показаны экспериментальные и расчетные нейтронограммы  $(0.3)\text{NiFe}_2\text{O}_4 + (0.7)\text{BaTiO}_3$  и  $(0.4)\text{NiFe}_2\text{O}_4 + (0.6)\text{BaTiO}_3$ . Уточненные параметры кристаллической структуры  $(y)\text{NiFe}_2\text{O}_4 + (1-y)\text{BaTiO}_3$  даны в таблице 3.3.

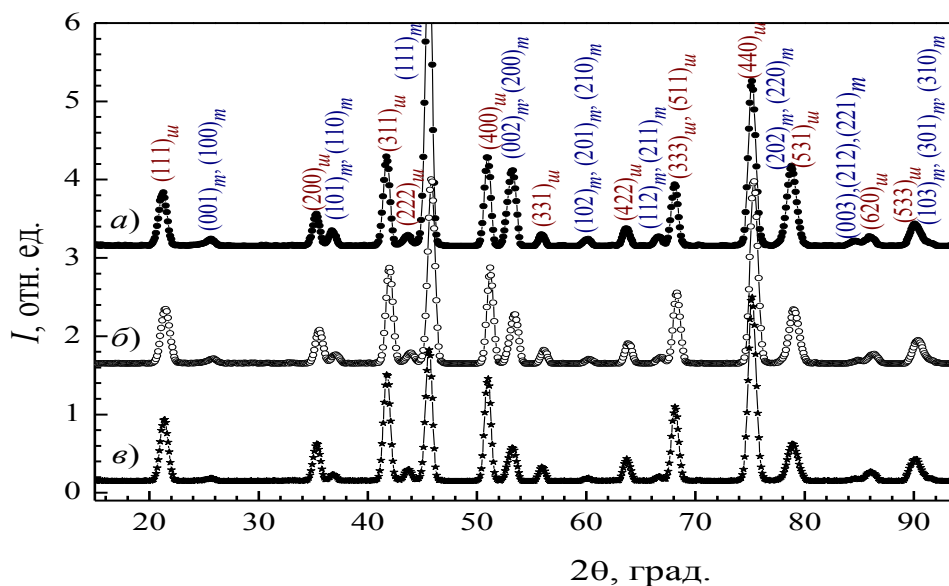


Рисунок 3.4 – Экспериментальные нейтронограммы композитов  $(y)\text{NiFe}_2\text{O}_4 + (1-y)\text{BaTiO}_3$ , где  $y = 0.2$  (а);  $0.3$  (б) и  $0.4$  (в), в скобках приведены индексы Брэгговских рефлексов. Нейтронограммы получены при  $T = 293$  К и  $\lambda = 1.805$  Å.

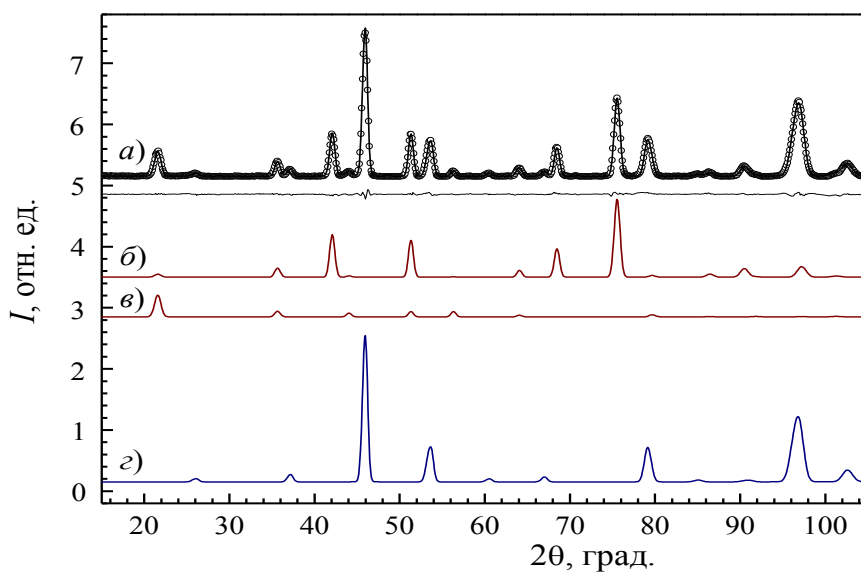


Рисунок 3.5 – Экспериментальная (точки), расчетная (линия) нейтронограммы  $(0.2)\text{NiFe}_2\text{O}_4 + (0.8)\text{BaTiO}_3$  и разность между ними (линия внизу) – (а); дифрактограмма ядерного рассеяния на  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  – (б); дифрактограмма магнитного рассеяния на  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  – (в); дифрактограмма ядерного рассеяния на  $\text{BaTiO}_3$  – (г). Нейтронограмма получена при  $T = 293$  К,  $\lambda = 1.805$  Å.

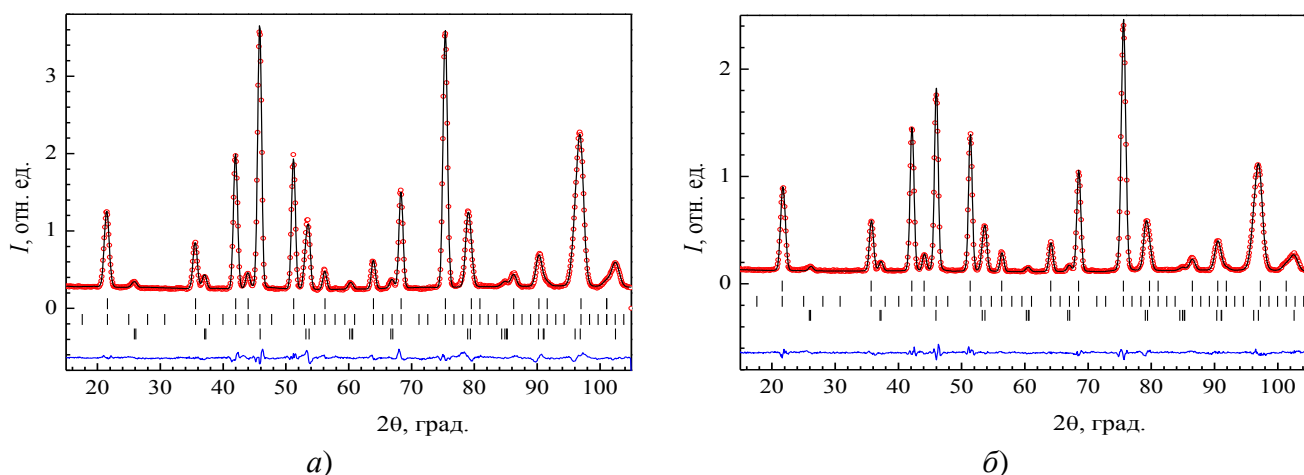


Рисунок 3.6 – Экспериментальная (точки), расчетная (линия) нейтронограммы и разность между ними (линия внизу): слева (а) – композита  $(0.3)\text{NiFe}_2\text{O}_4+(0.7)\text{BaTiO}_3$ , (б) –  $(0.4)\text{NiFe}_2\text{O}_4+(0.6)\text{BaTiO}_3$ . Верхний и средний ряд штрихов – угловые положения ядерных и магнитных рефлексов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , соответственно, нижний ряд штрихов – ядерные рефлекс  $\text{BaTiO}_3$ . Нейтронограмма получена при  $T = 293 \text{ K}$ ,  $\lambda = 1.805 \text{ \AA}$ .

Таблица 3.3 – Уточненные структурные параметры феррита  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и перовскита  $\text{BaTiO}_3$ , формирующих композит с номинальным содержанием  $y = (0.2; 0.3; 0.4)$ :  $\rho$  – плотность;  $x, y, z$  – координаты ионов; Осс – коэффициенты заполнения; факторы расхождимости экспериментальной и расчетной нейтронограммы:  $R_f$  – профильный,  $R_{Br}$  – Брэгговский и  $R_{mag}$  – магнитный. В последнем столбце приведены данные для крайних составов.

<b><math>(y)\text{NiFe}_2\text{O}_4</math>, пространственная группа <math>Fd\bar{3}m</math></b>				
Содержание (y)	0.2	0.3	0.4	1.0
$\rho, \text{ г/см}^3$	5.492	5.416	5.436	5.401
O, 32e, $x = y = z$	0.2546(3)	0.2546(2)	0.2558(2)	0.2556(1)
Осс(O) <sub>32e</sub>	0.179(1)	0.174(1)	0.173(1)	0.1679(5)
Доля, %	19.5(3)	29.7(5)	40.2(5)	100(1)
$R_{Br}(\text{NFO}), \%$	3.74	3.78	1.26	1.15
$R_f(\text{NFO}), \%$	3.65	2.40	1.09	1.14
$R_{mag}(\text{NFO}), \%$	10.2	4.56	2.70	5.42
<b><math>(1-y)\text{BaTiO}_3</math>, пространственная группа <math>P4mm</math></b>				<b><math>(1.0)\text{BaTiO}_3</math></b>
$\rho, \text{ г/см}^3$	6.012	6.012	6.008	6.035
O, 1a, z	0.538(4)	0.548(4)	0.539(5)	0.540(5)
O, 2c, z	0.037(3)	0.050(4)	0.047(3)	0.036(8)
Осс(O) <sub>1a</sub>	0.1237(1)	0.1256(1)	0.1236(1)	0.1236(1)
Осс(O) <sub>2c</sub>	0.2474(2)	0.2513(3)	0.2473(3)	0.2473(3)
Доля, %	80.5(9)	70.3(9)	59.8(8)	100(1)
$R_{Br}(\text{BTO}), \%$	2.78	5.35	2.23	1.17
$R_f(\text{BTO}), \%$	3.92	4.65	2.71	1.80

На рисунках 3.7–3.8 построена полиэдрическая структура компонентов в композитах  $(y)\text{NiFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$ . Структура шпинели состоит из тетраэдров  $\text{FeO}_4$  и октаэдров  $\text{Ni/FeO}_6$ , имеющих общий атом кислорода. Октаэдры  $\text{Ni/FeO}_6$  имеют общее ребро. В структуре шпинели присутствуют пустоты. Ионы 3d-переходных металлов расположены в геометрическом центре тетраэдров и смещены относительно центра в октаэдрах. Структура перовскита  $\text{BaTiO}_3$  состоит



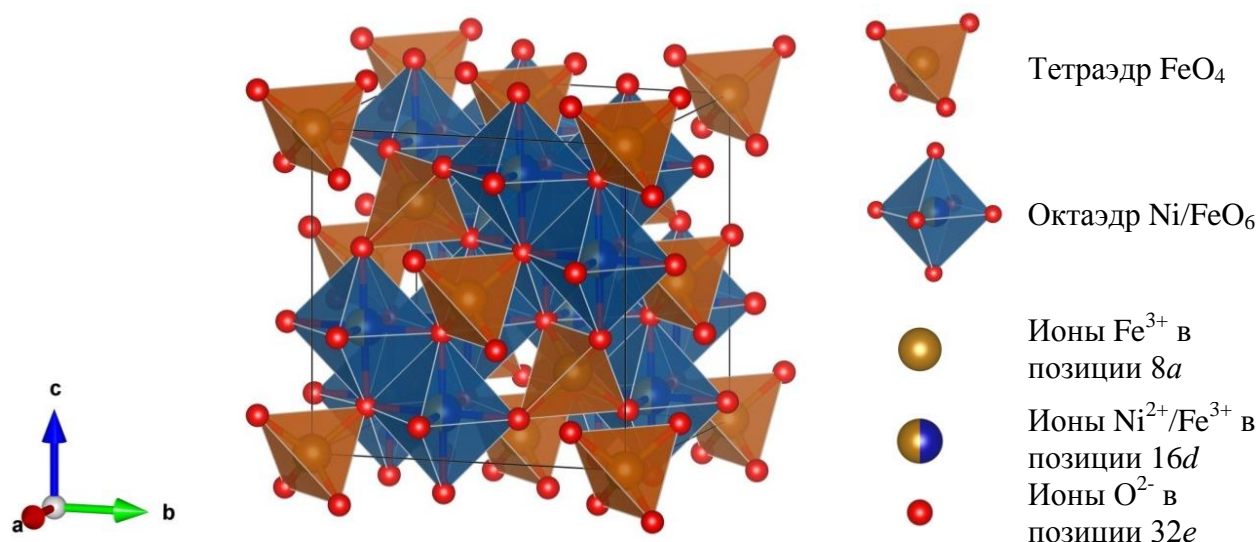


Рисунок 3.7 – Схематическое изображение элементарной ячейки полиэдрической структуры полностью обращенной шпинели  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  в композитах  $(y)\text{NiFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  при  $T = 293 \text{ К}$ .

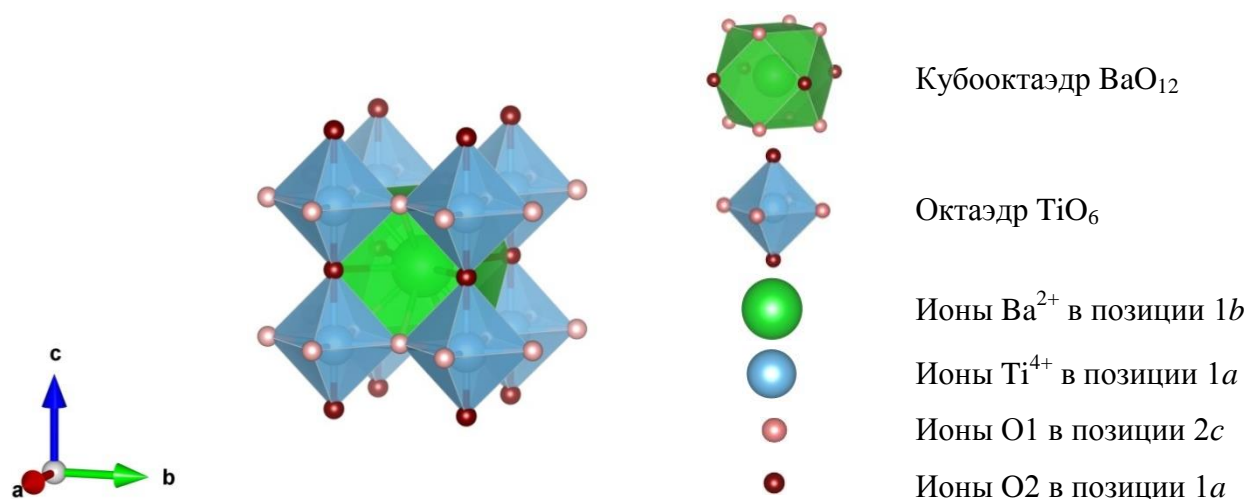


Рисунок 3.8 – Схематическое изображение элементарной ячейки полиэдрической структуры перовскита  $\text{BaTiO}_3$  в композитах  $(y)\text{NiFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  при  $T = 293 \text{ К}$ .

из кубооктаэдров  $\text{BaO}_{12}$  и октаэдров  $\text{TiO}_6$ , плотно связанных между собой по общим граням, с расположенными в вершинах ионами кислорода.

На рисунках 3.9, 3.10а и 3.10б приведены нейтронограммы композитов  $(0.2)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(0.8)\text{BaTiO}_3$ ,  $(0.3)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(0.7)\text{BaTiO}_3$  и  $(0.4)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(0.6)\text{BaTiO}_3$ , соответственно. Из анализа нейтронограмм следует, что с ростом содержания магнитного компонента увеличивается отношение интенсивности рефлексов шпинели  $(400)_m$ ,  $(440)_m$  (на углах  $2\theta \approx 50.9^\circ$  и  $74.8^\circ$ ), к интенсивности отражения рефлекса  $(111)_m$  (на  $2\theta \approx 45.8^\circ$ ) обусловленного рассеянием нейтронов на титанате бария.

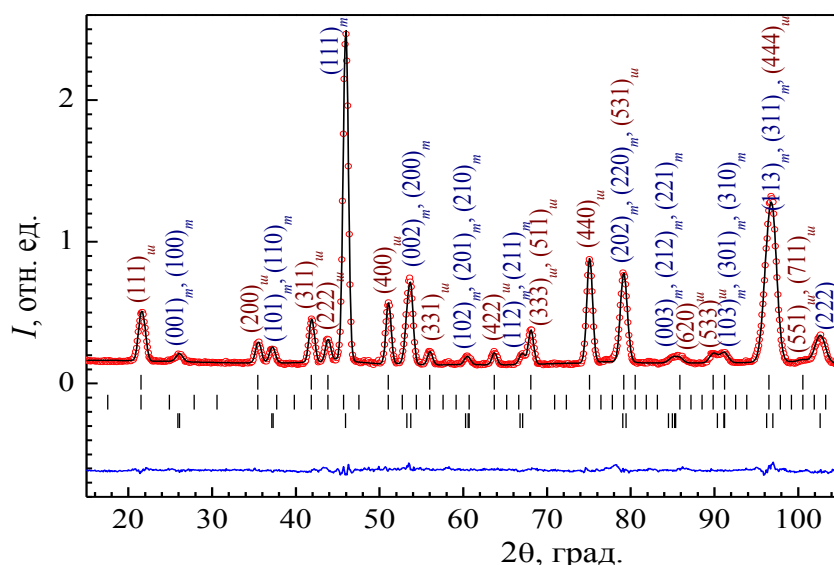


Рисунок 3.9 – Экспериментальная (точки), расчетная (линия) нейтронограммы и разность между ними (линия внизу) композита  $(0.2)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(0.8)\text{BaTiO}_3$ , в скобках указаны индексы Брэгговских рефлексов. Верхний и средний ряд штрихов – угловые положения ядерных и магнитных рефлексов, происходящих от  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , соответственно, нижний ряд штрихов – ядерные рефлексы, связанные с  $\text{BaTiO}_3$ . Нейтронограмма получена при  $T = 293 \text{ K}$ ,  $\lambda = 1.805 \text{ \AA}$ .

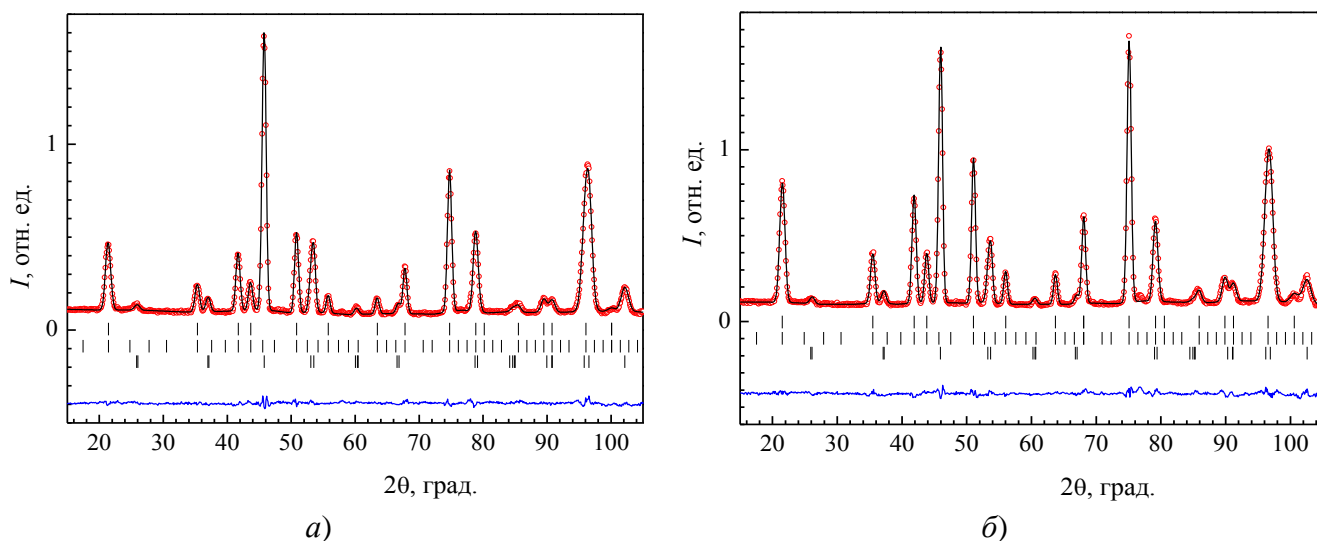


Рисунок 3.10 – Экспериментальные (точки), расчетные (линия) нейтронограммы и разность между ними (линия внизу): слева (а) – композита  $(0.3)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(0.7)\text{BaTiO}_3$ , (б) –  $(0.4)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(0.6)\text{BaTiO}_3$ . Верхний и средний ряд штрихов – угловые положения ядерных и магнитных рефлексов  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , соответственно, нижний ряд штрихов – ядерные рефлексы  $\text{BaTiO}_3$ . Нейтронограмма получена при  $T = 293 \text{ K}$ ,  $\lambda = 1.805 \text{ \AA}$ .

### 3.2.2 Обращенность шпинелей с кобальтом в композитах

Структура магнитной компоненты, композита  $(0.2)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(0.8)\text{BaTiO}_3$  представляет собой частично обращенную шпинель. Ионы железа занимают 77 % узлов в позиции  $8a$  и 61.5 % узлов в позиции  $16d$ , остальные узлы в этих позициях заполняют ионы кобальта. Чтобы описать распределение 3d-ионов по позициям  $8a$  и  $16d$ , в ряде работ вводится величина – степень обращенности шпинели, которая показывает долю ионов Co в позиции  $8a$ . Следуя [31],

формулу можно шпинели представить в виде выражения (3.1):

$$\left(\text{Co}_{\delta}^{2+}\text{Fe}_{1-\delta}^{3+}\right)_{8a}\left(\text{Co}_{1-\delta}^{2+}\text{Fe}_{1+\delta}^{3+}\right)_{16d}\text{O}_4, \quad (3.1)$$

где  $\delta$  – степень обращенности шпинели, доля ионов Co в позиции 8a. Например, в случае композита с  $y = 0.3$  величина  $\delta$  равна 0.23. В полностью обращенной шпинели  $\delta = 0$ .

Анализ нейтронограмм позволил уточнить концентрацию магнитной и ферроэлектрической компонент в композитах  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$ . Например, композит с  $y = 0.2$  состоит из 16 % шпинели и 84 % титаната бария. Уточненный состав композитных образцов  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  с  $y = (0.2; 0.3; 0.4)$  и величина  $\delta$  приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Уточненные структурные параметры шпинели  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и перовскита  $\text{BaTiO}_3$  в композитах  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  с  $y = (0.2; 0.3; 0.4)$ :  $\rho$  – плотность соединения;  $x, y, z$  – координаты ионов;  $\delta$  – степень обращенности шпинели; Осс – коэффициенты заполнения; факторы расходимости экспериментальной и расчетной нейтронограммы:  $R_f$  – профильный,  $R_{Br}$  – Брэгговский и  $R_{mag}$  – магнитный. В последнем столбце приведены данные для  $y = 1.0$ .

<b>(y)CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, пространственная группа Fd-3m</b>				
<b>Содержание (y)</b>	<b>0.2</b>	<b>0.3</b>	<b>0.4</b>	<b>1.0</b>
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	5.327	5.251	5.266	5.249
<b>O, 32e, <math>x = y = z</math></b>	0.2557(4)	0.2554(3)	0.2555(3)	0.2560(1)
<b>Осс(Co)<sub>8a</sub></b>	0.00958	0.00958	0.01000	0.00875
<b><math>\delta</math>, отн. ед.</b>	0.23(1)	0.23(1)	0.24(1)	0.21(1)
<b>Осс(Fe)<sub>8a</sub></b>	0.03208	0.03208	0.03167	0.03329
<b>Осс(Co)<sub>16d</sub></b>	0.03208	0.03208	0.03167	0.03329
<b>Осс(Fe)<sub>16d</sub></b>	0.05125	0.05125	0.05167	0.05042
<b>Осс(O)<sub>32e</sub></b>	0.170(2)	0.168(1)	0.163(1)	0.1625(5)
<b>Доля, %</b>	15.8(4)	23.1(5)	37.9(7)	100(1)
<b><math>R_{Br}(\text{CFO})</math>, %</b>	5.65	3.72	3.64	1.30
<b><math>R_f(\text{CFO})</math>, %</b>	3.78	2.63	2.49	0.939
<b><math>R_{mag}</math>, %</b>	11.1	4.60	5.50	1.51
<b>(1-y)BaTiO<sub>3</sub>, пространственная группа P4mm</b>				
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	5.980	5.921	5.950	–
<b>O, 1a, z</b>	0.539(4)	0.535(4)	0.51(2)	–
<b>O, 2c, z</b>	0.036(4)	0.031(5)	0.01(1)	–
<b>Осс(O)<sub>1a</sub></b>	0.120(1)	0.121(1)	0.118(1)	–
<b>Осс(O)<sub>2c</sub></b>	0.240(2)	0.241(2)	0.236(3)	–
<b>Доля, %</b>	84.2(9)	76.9(9)	62.1(8)	–
<b><math>R_{Br}(\text{BTO})</math>, %</b>	3.23	3.19	3.73	–
<b><math>R_f(\text{BTO})</math>, %</b>	3.10	3.47	5.71	–

Как видно из таблицы 3.4, наилучшее согласие между экспериментальной и расчетной нейтронограммами композитов  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  получается при степени обращенности, равной  $\delta = (0.23–0.24)$ . Чтобы оценить погрешность в определении величины  $\delta$ , был проведен модельный расчет. Задавая значения  $\delta$ , т.е. фиксируя коэффициенты заполнения позиций 8a и 16d ионами Co и Fe, рассчитывались интенсивности рефлексов нейтронограммы, сравнивали их

с экспериментальными интенсивностями и определяли общий фактор расхожимости между экспериментальной и расчетной нейтронограммами –  $\chi^2$ . Полученные в случае  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  значения фактора  $\chi^2$ , для заданных величинах  $\delta$  приведены в таблице 3.5 и на рисунке 3.11.

Благодаря тому, что амплитуды когерентного рассеяния нейтронов ядрами кобальта  $b_{\text{Co}} = 0.249 \cdot 10^{-12}$  см и железа  $b_{\text{Fe}} = 0.945 \cdot 10^{-12}$  см различаются почти в четыре раза, оказывается возможным обнаружить изменение интенсивности рефлекса  $(400)_{\text{ш}}$  шпинели даже при малых

Таблица 3.5 – Фактор расхожимости ( $\chi^2$ ) экспериментальной и расчетной нейтронограммы  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4 + (1-y)\text{BaTiO}_3$  с  $y = (0.2; 0.3; 0.4; 1.0)$ , для степени обращенности шпинели ( $\delta$ ) от 0.15 до 0.30 с шагом 0.01.

$\delta$ , отн. ед.	$\chi^2_{0.2\text{CFO}+0.8\text{BTO}}$ , %	$\chi^2_{0.3\text{CFO}+0.7\text{BTO}}$ , %	$\chi^2_{0.4\text{CFO}+0.6\text{BTO}}$ , %	$\chi^2_{1.0\text{CFO}}$ , %
0.15	4.03	3.18	5.51	2.89
0.16	3.99	3.13	5.38	2.78
0.17	3.96	3.08	5.25	2.69
0.18	3.93	3.04	5.15	2.63
0.19	3.91	3.01	5.06	2.59
0.20	3.88	2.98	4.99	2.58
0.21	3.88	2.97	4.97	2.57
0.22	3.88	2.96	4.95	2.58
0.23	3.87	2.94	4.88	2.66
0.24	3.88	2.94	4.87	2.73
0.25	3.88	2.95	4.88	2.84
0.26	3.90	2.96	4.91	2.96
0.27	3.92	2.98	4.95	3.11
0.28	3.94	3.01	5.01	3.28
0.29	3.97	3.04	5.08	3.46
0.30	4.00	3.08	5.17	3.66

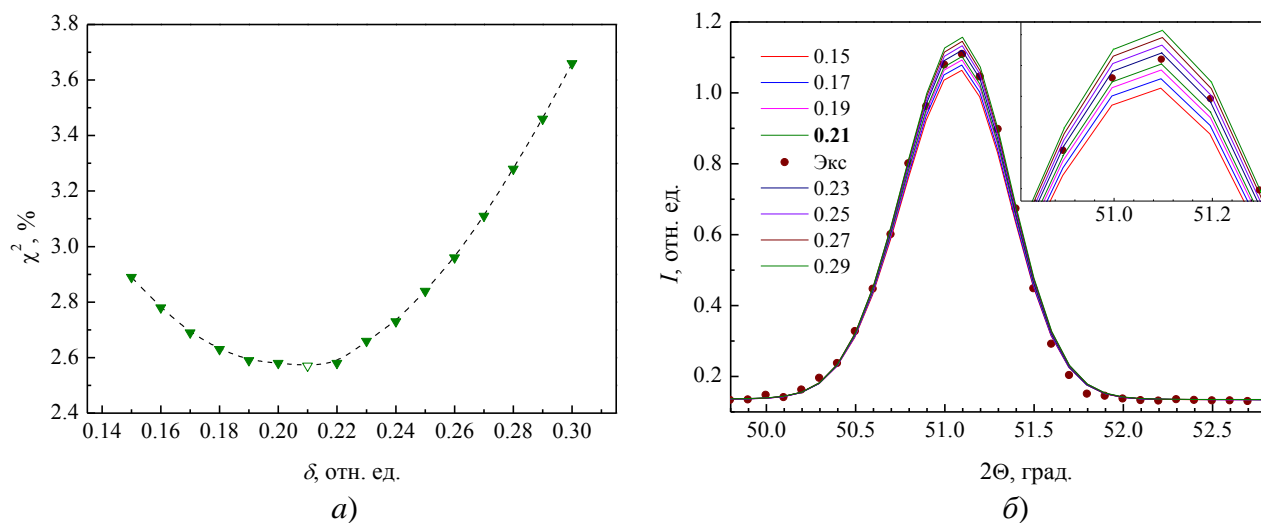


Рисунок 3.11 – Слева (а), зависимость общего фактора расхожимости ( $\chi^2$ ) экспериментальной и расчетной нейтронограммы для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  от степени обращенности шпинели  $\delta = (0.15-0.30)$ ; справа (б), экспериментальный и расчетный профили рефлекса  $(400)_{\text{ш}}$  нейтронограммы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  при значениях  $\delta$  от 0.15 до 0.29; на вставке вершина рефлекса  $(400)_{\text{ш}}$  в увеличенном масштабе.

изменениях величины  $\delta$ . Интенсивность остальных рефлексов практически не зависит от  $\delta$ . Как видно, из рисунка 3.11, имеет место отчетливый минимум в зависимости фактора расходимости  $\chi^2$  от величины  $\delta$  при  $\delta = 0.21$ . Из вставки, на рисунке 3.11 следует, что изменение величины  $\delta$  на 0.02 приводит к регистрируемому изменению интенсивности рефлекса  $(400)_{ш}$ . Аналогичные зависимости были получены для композитов с  $y = (0.4; 0.3; \text{ и } 0.2)$ , которые приведены на рисунке 3.12. Полученные данные показывают, что погрешность в определении величины  $\delta$  не превышает  $\pm 0.01$ . Следовательно, в композитах  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4 + (1-y)\text{BaTiO}_3$ , рост содержания ферроэлектрика до (60–80) % сопровождается увеличением степени обращенности шпинели на (0.02–0.03) до величины  $\delta = (0.23\text{--}0.24)$ .

Для нахождения величины  $\delta$  рассчитывались коэффициенты заполнения (Осс) позиций  $8a$  и  $16d$  ионами Co/Fe, используя соотношения (3.2). Полученные значения коэффициентов заполнения подставлялись в файл с расширением `psf`, программы Fullprof, для расчета профиля рефлекса  $(400)_{ш}$ . Из сравнения экспериментального и расчетных профилей этого рефлекса, выбирался вариант с минимальным значением  $\chi^2$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Осс}(\text{Co})_{8a} = \frac{m_{8a} \cdot \delta}{M_{Fd-3m}} \\ \text{Осс}(\text{Fe})_{8a} = \frac{m_{8a} (1 - \delta)}{M_{Fd-3m}} \\ \text{Осс}(\text{Co})_{16d} = \frac{m_{16d} (1 - \delta)}{2M_{Fd-3m}} \\ \text{Осс}(\text{Fe})_{16d} = \frac{m_{16d} (1 + \delta)}{2M_{Fd-3m}} \end{array} \right. \quad (3.2)$$

где  $\text{Осс}(M)$  – коэффициенты заполнения позиции  $8a$  или  $16d$  ионами  $M = (\text{Co}; \text{Fe})$ ;  $m_{8a} = 8$  – мультиплетность (кратность) частной позиции  $8a$ ;  $M_{Fd-3m} = 192$  – кратность общей позиции, пространственной группы  $Fd-3m$ ;  $m_{16d} = 16$  – кратность позиции  $16d$ ;  $\delta$  – степень обращенности шпинели варьировалась в диапазоне от 0.15 до 0.30 с шагом 0.01.

В среднем величина относительного изменения интенсивности рефлекса  $(400)_{ш}$  составляет  $\sim (4.0 \pm 0.5) \%$  от набранной абсолютной интенсивности, при изменении степени обращенности шпинели на 1 %. Это подтверждает достоверность полученных данных. Итак, благодаря большому различию в амплитудах когерентного рассеяния нейтронов ядрами кобальта и железа удается определить степень обращенности шпинели  $(\text{Co}_\delta\text{Fe}_{1-\delta})_{8a}(\text{Co}_{1-\delta}\text{Fe}_{1+\delta})_{16d}\text{O}_4$ , а путем варьирования величины  $\delta$ , можно найти ее значение, при котором достигается наилучшее согласие между экспериментальными и расчетными данными. На рисунке 3.13 в качестве примера приведено схематическое изображение проекции элементарной ячейки, с 3d-ионами в

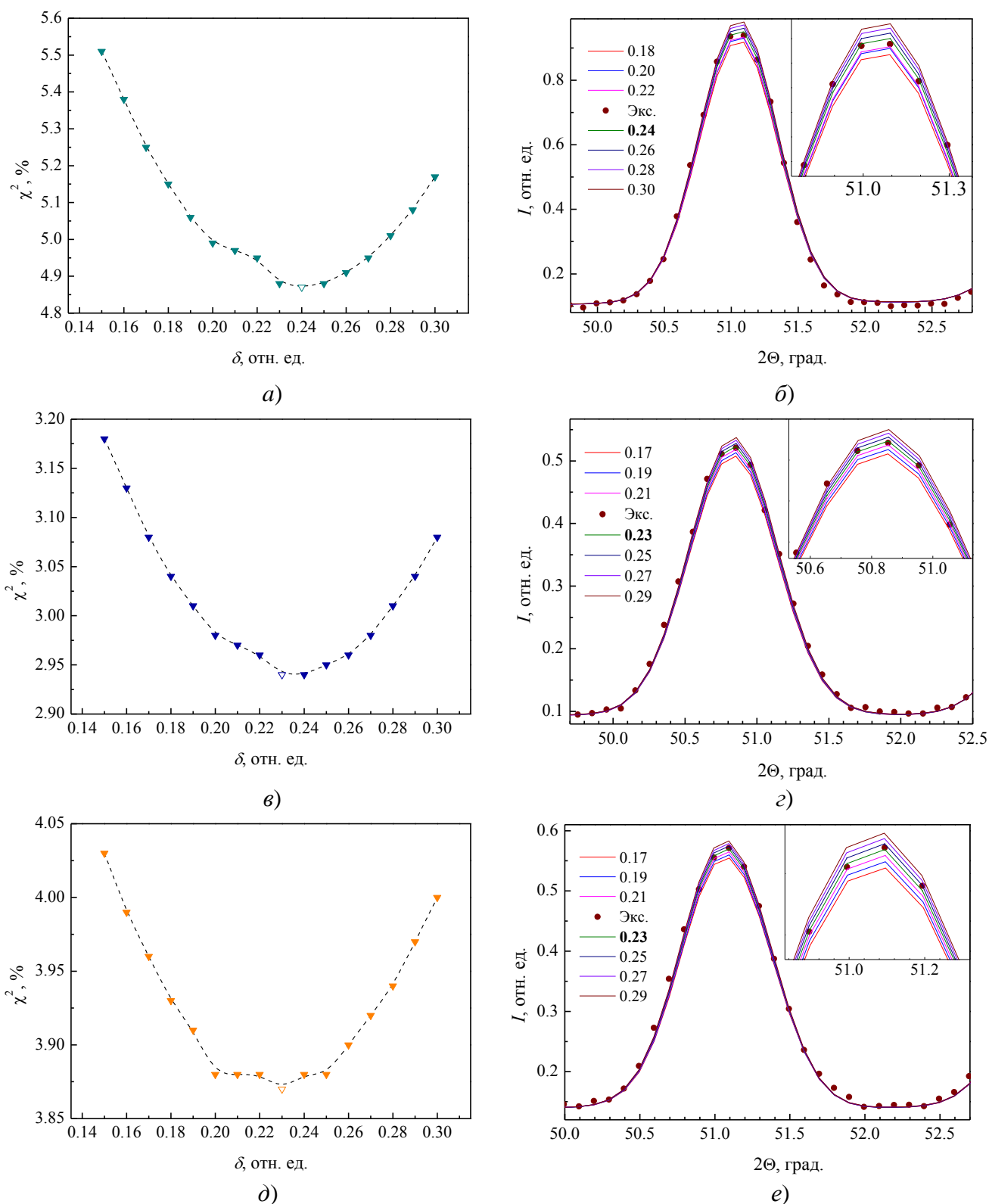


Рисунок 3.12 – Зависимость общего фактора расходимости ( $\chi^2$ ) экспериментальной и расчетной нейтронограммы композитов: (а) –  $(0.4)\text{CoFe}_2\text{O}_4 + (0.6)\text{BaTiO}_3$ ; (в) –  $(0.3)\text{CoFe}_2\text{O}_4 + (0.7)\text{BaTiO}_3$ ; (д) –  $(0.2)\text{CoFe}_2\text{O}_4 + (0.8)\text{BaTiO}_3$  от степени обращенности шпинели  $\delta = (0.15\text{--}0.30)$ .

Экспериментальный и расчетный профили рефлекса  $(400)_{II}$  нейтронограммы: (б) –  $(0.4)\text{CoFe}_2\text{O}_4 + (0.6)\text{BaTiO}_3$ ; (г) –  $(0.3)\text{CoFe}_2\text{O}_4 + (0.7)\text{BaTiO}_3$ ; (е) –  $(0.2)\text{CoFe}_2\text{O}_4 + (0.8)\text{BaTiO}_3$  при значениях  $\delta$  от 0.17 до 0.30; на вставке вершина рефлекса  $(400)_{II}$  в увеличенном масштабе.

частично обращенной шпинели  $(\text{Co}_{0.21}\text{Fe}_{0.79})_{8a}(\text{Co}_{0.79}\text{Fe}_{1.21})_{16d}\text{O}_4$ . В таблице 3.6 приведены

формулы аттестованных композитов  $(y)MFe_2O_4 + (1-y)BaTiO_3$  с  $y = (0.2; 0.3; 0.4)$  и  $M = (Ni; Co)$ .

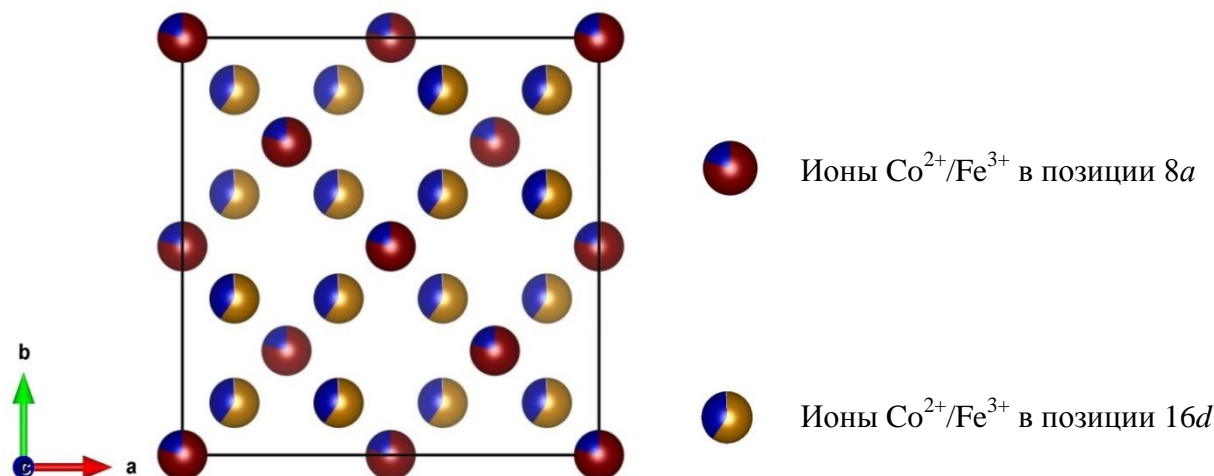


Рисунок 3.13 – Схематическое изображение проекции на плоскость-ху элементарной ячейки, состоящее только из 3d-ионов в частично обращенной шпинели  $(Co_{0.21}Fe_{0.79})_{8a}(Co_{0.79}Fe_{1.21})_{16d}O_4$ .

Таблица 3.6 – Формулы аттестованного состава композитов  $y(M_\delta Fe_{1-\delta})_A(M_{1-\delta}Fe_{1+\delta})_B O_4 + (1-y)BaTiO_3$ , где  $M = (Ni; Co)$ ,  $y$  – номинальный состав.

$M$	$y$	Формула аттестованного состава	$\chi^2$ , %
Ni	0.2	$0.195(Fe_1)_A(Ni_1Fe_1)_B O_4 + 0.805BaTiO_3$	3.92
Ni	0.3	$0.297(Fe_1)_A(Ni_1Fe_1)_B O_4 + 0.703BaTiO_3$	6.89
Ni	0.4	$0.402(Fe_1)_A(Ni_1Fe_1)_B O_4 + 0.598BaTiO_3$	3.47
Co	0.2	$0.158(Co_{0.23}Fe_{0.77})_A(Co_{0.77}Fe_{1.23})_B O_4 + 0.842BaTiO_3$	3.87
Co	0.3	$0.231(Co_{0.23}Fe_{0.77})_A(Co_{0.77}Fe_{1.23})_B O_4 + 0.769BaTiO_3$	2.94
Co	0.4	$0.379(Co_{0.24}Fe_{0.76})_A(Co_{0.76}Fe_{1.24})_B O_4 + 0.621BaTiO_3$	4.87

### 3.2.3 Валентные углы и связи

Рассмотрим длины связей и валентные углы в магнитном компоненте и найдем их зависимость от содержания ферроэлектрика в композитах. В оксидных магнетиках между ионами 3d-переходных металлов  $M_{8a}$  (далее – А) и  $M_{16d}$  (далее – В) имеет место, осуществляемое через промежуточные ионы  $O^{2-}$  косвенное обменное взаимодействие, величина и знак, которого зависят от угла связи в цепочке А-О-В. В структуре шпинели можно выделить несколько ионных конфигураций. В общем случае конфигурация А-О-В обладает углом связи более близким к  $180^\circ$ , чем В-О-В, по правилу Гуденафа-Канамори [104] следует, что именно она благоприятна для сильного отрицательного косвенного обмена.

На рисунке 3.14 показаны фрагменты связей ионов в магнитной компоненте композитов: валентные связи ионов В-О, О-А и валентных углов А-О-В и В-О-В в образцах  $(y)MFe_2O_4 + (1-y)BaTiO_3$ , где  $y = (0.2; 0.3; 0.4; 1.0)$  и  $M = (Ni; Co)$ , в таблице 3.7 приведены их количественные значения. Как отмечалось в разделе структурной аттестации, ионы 3d-переходных металлов расположены в геометрическом центре тетраэдров, это подтверждается равенством углов связей  $O-A-O = 109.47(8)$ , образующих тетраэдры в магнитной компоненте



композитов  $(y)\text{MFO}+(1-y)\text{BTO}$ . Из-за смещения от геометрического центра ионов 3d-металла в октаэдрах формируется два вида неэквивалентных по величине углов  $\text{O}_1\text{-B-O}_2$  и  $\text{O}_2\text{-B-O}_3$ , обозначенные на рисунке 3.14, и их уточненные значения приведены в таблице 3.7. В таблице 3.8 представлена зависимость расстояний между 3d-ионами позиции  $8a$  (А) и  $16d$  (В) магнитной компоненты образцов  $(y)\text{MFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  от соотношения компонент  $(y)$ .

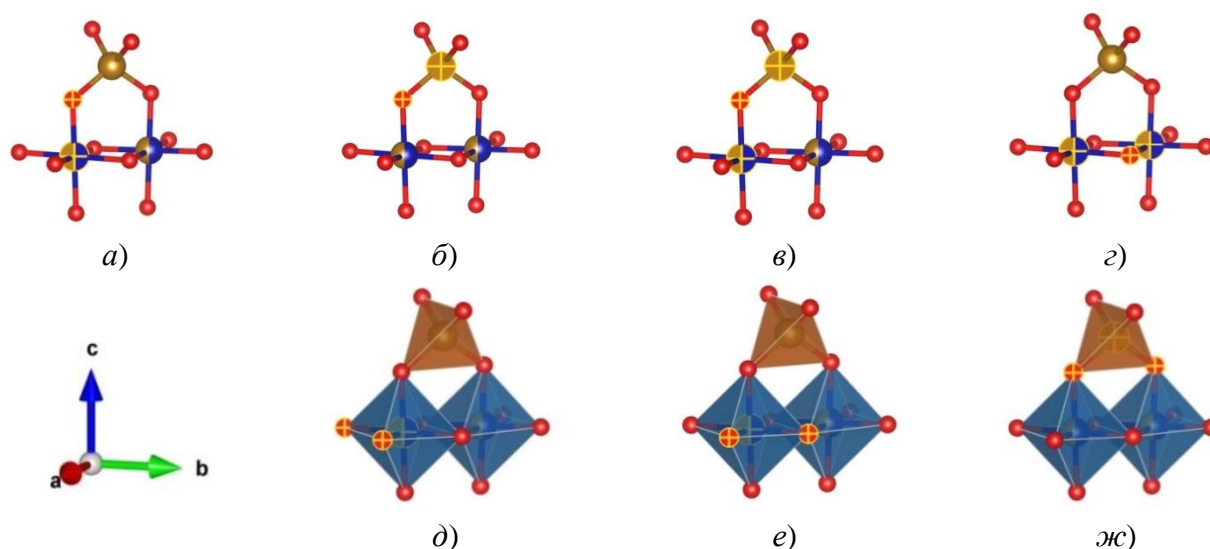


Рисунок 3.14 – Ионы 3d-металлов (один в тетра – А и два в окто – В позиции) в окружении 12-ти ионов кислорода в структуре магнитной компоненты: (а) – длина валентных связей ионов В-О; (б) – О-А; (в) – валентный угол А-О-В; (г) – В-О-В; (д) – угол  $\text{O}_1\text{-B-O}_2$ ; (е) –  $\text{O}_2\text{-B-O}_3$ ; (ж) –  $\text{O-A-O}$ .

Таблица 3.7 – Значения длин валентных связей между ионами В-О, О-А, величина валентных углов А-О-В, В-О-В и углов  $\text{O}_1\text{-B-O}_2$  и  $\text{O}_2\text{-B-O}_3$  магнитной компоненты композитов  $(y)\text{MFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  с  $y = (0.2; 0.3; 0.4; 1.0)$  и  $M = (\text{Ni}; \text{Co})$ .

Образец	$d(\text{B-O}), \text{\AA}$	$d(\text{O-A}), \text{\AA}$	$\text{A-O-B}, ^\circ$	$\text{B-O-B}, ^\circ$	$\text{O}_1\text{-B-O}_2, ^\circ$	$\text{O}_2\text{-B-O}_3, ^\circ$
(0.2)NFO+(0.8)BTO	2.046(3)	1.871(3)	123.75(9)	92.13(9)	92.17(9)	87.83(9)
(0.3)NFO+(0.7)BTO	2.051(2)	1.873(2)	123.78(9)	92.08(9)	92.12(9)	87.88(9)
(0.4)NFO+(0.6)BTO	2.036(1)	1.888(1)	123.33(9)	92.70(9)	92.76(8)	87.24(8)
(1.0)NFO	2.037(1)	1.884(1)	123.41(8)	92.59(8)	92.65(8)	87.35(8)
(0.2)CFO+(0.8)BTO	2.048(4)	1.897(4)	123.37(9)	92.64(9)	92.70(9)	87.30(9)
(0.3)CFO+(0.7)BTO	2.058(3)	1.899(3)	123.48(9)	92.50(9)	92.56(9)	87.44(9)
(0.4)CFO+(0.6)BTO	2.049(3)	1.894(3)	123.44(9)	92.55(9)	92.60(9)	87.40(9)
(1.0)CFO	2.046(1)	1.901(1)	123.28(8)	92.77(8)	92.84(8)	87.16(8)

С ростом содержания ферроэлектрической компоненты до  $(1-y) = 0.7$  наблюдается увеличение расстояний между 3d-ионами в магнитной компоненте, как для шпинелей с никелем, так и для шпинелей с кобальтом. Для образцов  $y = 0.2$  эти расстояния уменьшаются, т.е. стремятся к исходному состоянию ( $y = 1.0$ ).



Таблица 3.8 – Расстояния между 3d-ионами позиции 8a (A) и 16d (B), магнитной компоненты образцов (y)MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+(1-y)BaTiO<sub>3</sub>.

Образец	$d(B-B)$ , Å	$d(B-A)$ , Å
(0.2)NFO+(0.8)BTO	2.9462(3)	3.4548(3)
(0.3)NFO+(0.7)BTO	2.9520(2)	3.4615(3)
(0.4)NFO+(0.6)BTO	2.9457(2)	3.4541(3)
(1.0)NFO	2.9446(1)	3.4529(2)
(0.2)CFO+(0.8)BTO	2.9626(3)	3.4740(5)
(0.3)CFO+(0.7)BTO	2.9726(3)	3.4857(4)
(0.4)CFO+(0.6)BTO	2.9620(3)	3.4733(4)
(1.0)CFO	2.9619(2)	3.4732(3)

### 3.3. Магнитные измерения

#### 3.3.1 Измерения магнитной восприимчивости

Перейдем к высокотемпературным измерениям восприимчивости. Согласно ряду экспериментальных исследований [31] дальний ферромагнитный порядок в CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, разрушается при температуре Кюри  $T_{cf} = 769$  К. Как следует из расчетов в модели Нееля, ближний магнитный порядок исчезает при несколько более высокой температуре:  $T_{cn} = 812$  К [31]. Соответствующие температуры для NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> равны  $T_{cf} = 870$  К и  $T_{cn} = 896$  К [31]. Для композитов (y)MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+(1-y)BaTiO<sub>3</sub> с  $M = (Co; Ni)$ , величину  $T_{cf}$  мы определяли из температурной зависимости магнитной восприимчивости образца в переменном магнитном поле.

На рисунке 3.15 показана температурная зависимость магнитной восприимчивости ( $\chi(T)$ ) образца (0.4)NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+(0.6)BaTiO<sub>3</sub>. Аналогичные зависимости были получены для остальных композитов. Как видно из рисунка 3.15, имеется сдвиг между кривыми  $\chi(T)$ , измеренными на

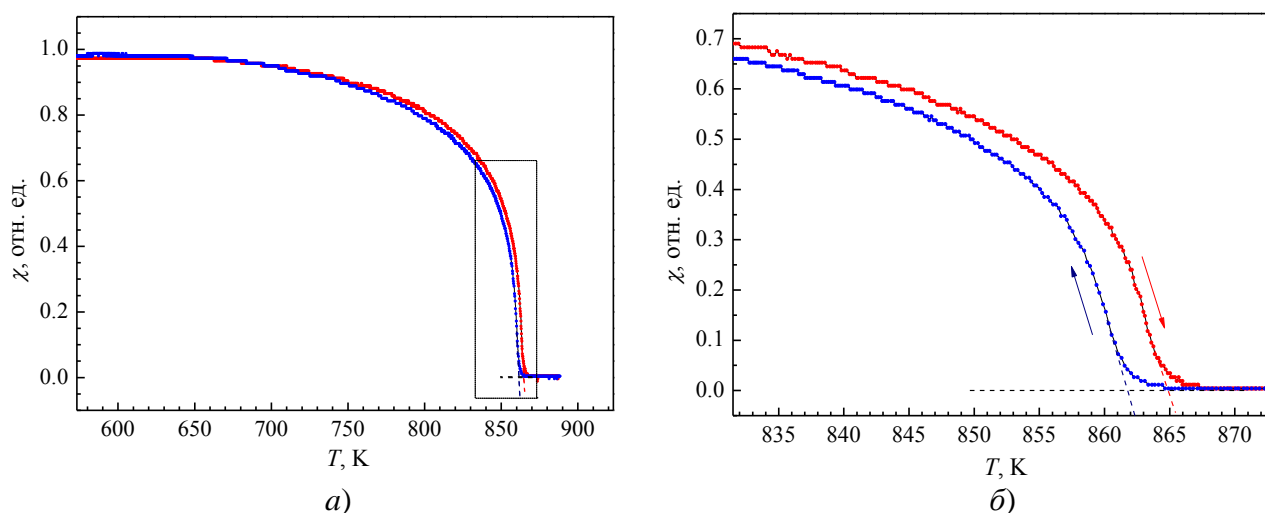


Рисунок 3.15 – Слева (а), зависимости магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле амплитудой 50 Э и частотой 81 Гц от температуры на нагрев и охлаждение (0.4)NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+(0.6)BaTiO<sub>3</sub>; справа (б), приведен участок зависимости (обозначенный пунктиром, слева) в увеличенном масштабе.

нагревание и охлаждение. Гистерезис составляет, около, 3 К и связан с методической

погрешностью установки (скоростью изменения температуры при измерениях). Определение величины  $T_{cf}$  производилось путем линейной аппроксимации зависимости магнитного отклика из области с максимальным спадом кривой на пересечение с условно нулевым уровнем, при котором изменение сигнала не обнаруживается (см. пунктирные линии на рисунке 3.15б).

Величины температуры  $T_{cf}$  для других составов, полученные в режиме нагрева, даны в таблице 3.9. Видно, что значения  $T_{cf}$  для составов с никелевой шпинелью ( $\sim 858$  K) выше соответствующих величин для композитов с кобальтовой шпинелью ( $\sim 810$  K), как это имеет место для соединений  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Полученные нами величины  $T_{cf}$  близки к данным, приведенным в литературе [31].

### 3.3.2 Измерения намагниченности

На рисунках 3.16–3.17 приведены петли гистерезиса удельной намагниченности композитных мультиферроиков  $(y)\text{MFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$ , для  $y = (0.2; 0.3; 0.4)$  и  $M = (\text{Ni}, \text{Co})$  при  $T = 295$  K. Образцы композитов представляли собой керамику в форме таблетки диаметром  $d \approx 12$  мм и толщиной  $t \approx (1.0\text{--}1.5)$  мм. В таблице 3.9 содержатся полученные параметры петель гистерезиса ( $H_c$  – коэрцитивная сила,  $\sigma_r$  – остаточная удельная намагниченность и  $\sigma_s$  – удельная намагниченность насыщения).

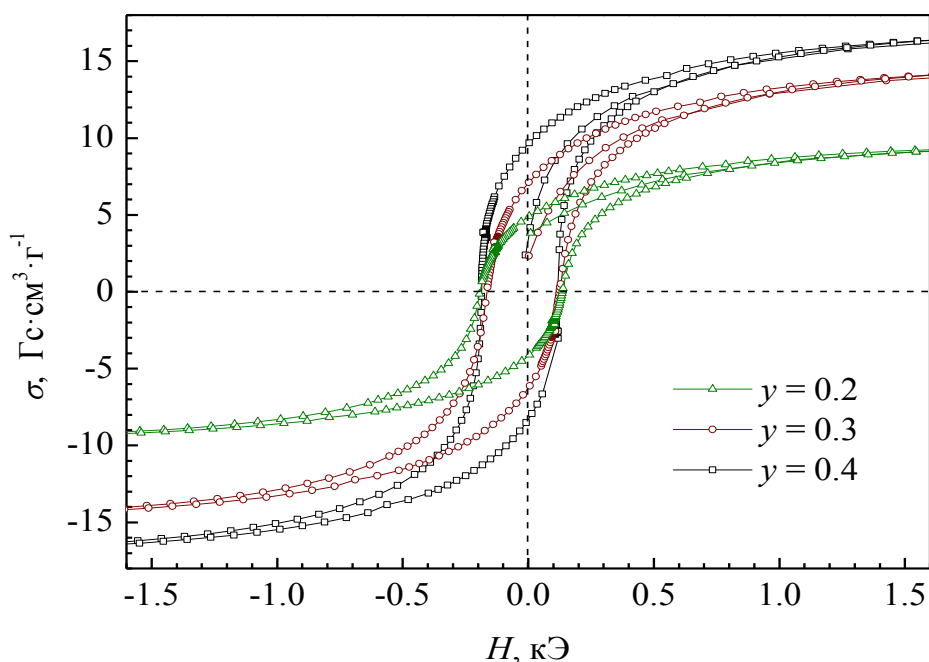


Рисунок 3.16 – Полевые зависимости удельной намагниченности композитных образцов  $(y)\text{NiFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  при  $T = 295$  K, с учетом размагничивающего поля по формуле (3.4).

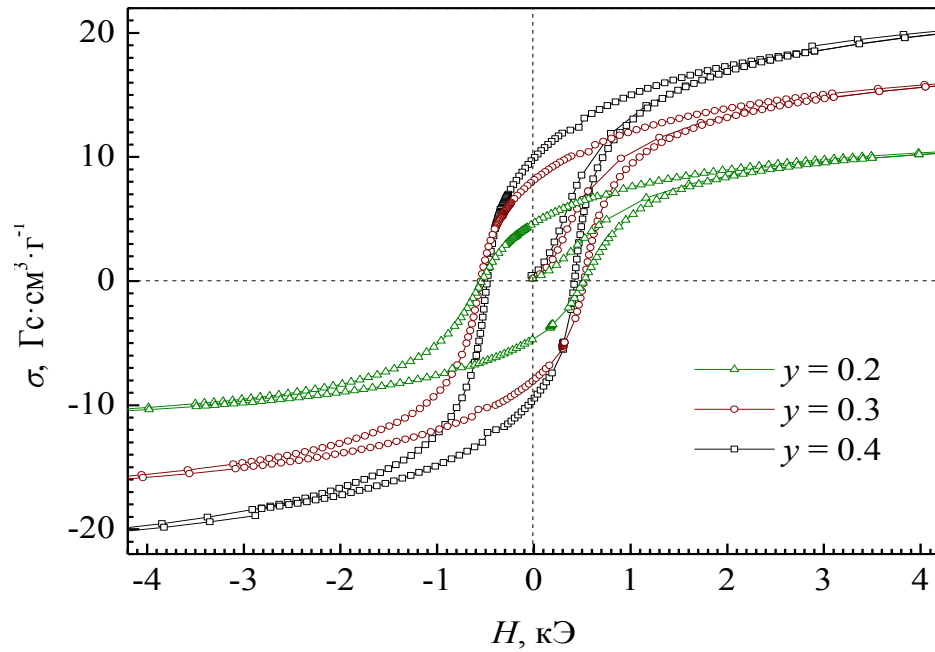


Рисунок 3.17 – Полевые зависимости удельной намагниченности композитных образцов  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4 + (1-y)\text{BaTiO}_3$  при  $T = 295$  К, с учетом размагничивающего поля по (3.4).

Расчет размагничивающего фактора ( $N_a$ ) проводили по формуле (3.3) для сжатого эллипсоида вращения [105]:

$$N_a = \frac{4\pi}{1-m^2} \left[ 1 - \frac{m}{(1-m^2)^{1/2}} \arccos m \right], \quad (3.3)$$

где  $m$  – есть отношение толщины к диаметру образца ( $m = t/d$  и необходимым условием  $m < 1$ ), их величины приведены в таблице 3.9. Внутреннее поле с учетом размагничивающего магнитного поля, выражается равенством (3.4):

$$H_i = H_k - N_a J_k = H_e - N_a \sigma_k \rho, \quad (3.4)$$

где  $J_k$  – намагниченность в [Гс] во внешнем магнитном поле  $H_k$ ;  $\sigma_k$  – удельная намагниченность,  $\rho$  – плотность.

Таблица 3.9 – Величина температуры Кюри композитов  $(y)\text{MFe}_2\text{O}_4 + (1-y)\text{BaTiO}_3$  измеренная на нагрев ( $T_{cf}$ ), и их магнитные гистерезисные свойства при температуре 295 К:  $H_c$  – коэрцитивная сила;  $\sigma_r$  – остаточная удельная намагниченность;  $\sigma_s$  – удельная намагниченность насыщения,  $m = t/d$  – отношение толщины к диаметру образцов и размагничивающий фактор –  $N_a$ .

Образец	$T_{cf}$ , К	$m$	$N_a$	$H_c$ , Э	$\sigma_r$ , Гс·см³·Г⁻¹	$\sigma_s$ , Гс·см³·Г⁻¹
0.2CFO+0.8BTO	809(5)	0.12	10.56	541	4.7	11.3
0.3CFO+0.7BTO	810(5)	0.12	10.56	541	8.1	17.2
0.4CFO+0.6BTO	804(5)	0.13	10.44	452	9.6	21.8
0.2NFO+0.8BTO	858(5)	0.13	10.44	164	4.5	9.7
0.3NFO+0.7BTO	858(5)	0.12	10.56	144	6.7	14.9
0.4NFO+0.6BTO	865(5)	0.13	10.44	152	9.0	17.2

В композитах  $(y)\text{NiFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  при увеличении концентрации  $y$  от 0.2 до  $y = 0.4$  наблюдается рост намагниченности насыщения и остаточной намагниченности в  $\sim 2$  раза. Коэрцитивная сила практически не изменяется. Такое же поведение намагниченности насыщения и остаточной намагниченности наблюдается в образцах  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$ . Коэрцитивная сила уменьшается на 16 %. Полученные нами данные находятся в согласии с работами [35–37].

### 3.4. Магнитная структура композитов

#### 3.4.1 Симметричный анализ и результаты уточнения магнитной структуры

Перейдем к магнитной структуре  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) в композитах с  $\text{BaTiO}_3$ . Как уже ранее отмечалось, на нейтронограммах исследованных нами композитов, угловые положения магнитных и ядерных рефлексов совпадают, следовательно, волновой вектор магнитной структуры равен  $k = 0$ . Для этого волнового вектора проведен симметричный анализ [101, 106] и получен набор базисных функций, с помощью которых может быть описана магнитная структура наших образцов. Полученные базисные функции даны в таблицах 3.10–3.11.

Таблица 3.10 – Базисные функции неприводимых представлений пространственной группы  $Fd-3m$ , позиция  $8a$ , волновой вектор  $k = 0$ .

Представление	Атомы, позиция $8a$	
	0.125, 0.125, 0.125 0.875, 0.875, 0.875 0.125, 0.625, 0.625 0.625, 0.625, 0.125	0.875, 0.375, 0.375 0.625, 0.125, 0.625 0.375, 0.375, 0.875 0.375, 0.875, 0.375
$\Gamma_7$	(0, 0, 1)	(0, 0, -1)
	(1, 0, 0)	(-1, 0, 0)
	(0, 1, 0)	(0, -1, 0)
$\Gamma_{10}$	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)
	(1, 0, 0)	(1, 0, 0)
	(0, 1, 0)	(0, 1, 0)

Однозначно, определить направления магнитных моментов в поликристаллическом образце из нейтронографического эксперимента не представляется возможным, в силу равенства длин ребер элементарной ячейки  $a = b = c$  кубической структуры шпинели. Поэтому, определить магнитную структуру возможно только с точностью до конфигурационной симметрии [107]. В этом случае рефлексы, связанные с одним семейством плоскостей, будут иметь разные интенсивности, но наблюдаться на одном и том же угле рассеяния. Например, угловые положения рефлексов (100), (010) и (001) совпадают и равны  $2\theta \approx 25.9^\circ$ .

Для определенности предположим, что спины ионов 3d-переходных металлов ориентированы вдоль кристаллографической оси- $a$ . При такой ориентации спинов ферромагнитная структура шпинелей  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  в наших композитах схематически

может быть представлена как на рисунке 3.18. Элементарная «магнитная» ячейка совпадает с кристаллической. Магнитная структура описывается базисными функциями неприводимого представления  $\Gamma_{10}$ , четвертая строка снизу. При этом спины ионов в позиции  $8a$  антипараллельны спинам в позиции  $16d$ , их величины приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.11 – Базисные функции неприводимых представлений пространственной группы  $Fd-3m$ , позиция  $16d$ , волновой вектор  $\mathbf{k} = 0$ ;  $\mathbf{u} = i \cdot 2^{1/2}$ .

Представление	Атомы, позиция $16d$			
	0.5, 0.5, 0.5	0.25, 0.75, 0	0.75, 0, 0.25	0, 0.25, 0.75
	0.5, 0, 0	0.25, 0.25, 0	0.75, 0.5, 0.75	0, 0.75, 0.25
	0, 0.5, 0	0.75, 0.75, 0.5	0.25, 0, 0.75	0.5, 0.25, 0.25
	0, 0, 0.5	0.75, 0.25, 0	0.25, 0.5, 0.25	0.5, 0.75, 0.75
$\Gamma_3$	(1, 1, 1)	(-1, -1, 1)	(-1, 1, -1)	(1, -1, -1)
$\Gamma_6$	(2, (-1-u), (-1+u))	(-2, (1+u), (-1+u))	(-2, (-1-u), (1-u))	(2, (-1-u), (-1+u))
	((-1+u), 2, (-1-u))	((-1-u), -2, (-1-u))	((1-u), 2, (1+u))	((-1+u), -2, (1+u))
$\Gamma_8$	(1, -1, 0)	(-1, 1, 0)	(1, 1, 0)	(-1, -1, 0)
	(0, 1, -1)	(0, 1, 1)	(0, -1, -1)	(0, -1, 1)
	(-1, 0, 1)	(-1, 0, -1)	(1, 0, -1)	(1, 0, 1)
$\Gamma_{10}$	(1, 1, 0)	(-1, -1, 0)	(1, -1, 0)	(-1, 1, 0)
	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)
	(0, 1, 1)	(0, 1, -1)	(0, -1, 1)	(0, -1, -1)
	(1, 0, 0)	(1, 0, 0)	(1, 0, 0)	(1, 0, 0)
	(1, 0, 1)	(1, 0, -1)	(-1, 0, -1)	(-1, 0, 1)
	(0, 1, 0)	(0, 1, 0)	(0, 1, 0)	(0, 1, 0)

Суммарный магнитный момент на формульную единицу ( $\mu_{\Sigma}$ ) рассчитан из соотношения:

$$\mu_{\Sigma} = 2\mu_B - \mu_A, \quad (3.5)$$

где  $\mu_A, \mu_B$  – уточненные значения магнитного момента подрешеток А (ионов в позиции  $8a$ ) и В ( $16d$ ), соответственно. В элементарной ячейке шпинели имеется 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических пустот. Из них заняты 8 тетраэдрических (А-узлы) и 16 октаэдрических (В-узлы) пустот, и 72 незанятых места. Ближайшие соседи какого-либо магнитного иона в подрешетке А принадлежат подрешетке В [108].

Расчет нейтронограмм выполнен с допущением, что либо только ионы железа, либо только никеля (железа, либо только кобальта) занимают тетра- и окто-позиции. Различие в величине магнитного момента при расчете, что ионы Fe занимают все окто- и тетра-позиции, составляет  $[\mu^{\text{макс}} - \mu^{\text{мин}}] \leq 0.08 \mu_B$ . Для образцов  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4 + (1-y)\text{BaTiO}_3$  величина  $\mu^{\text{мин}}$  соответствует допущению, что в позициях  $8a$  и  $16d$  все ионы Fe,  $\mu^{\text{макс}}$  – только ионы Co, а для композитов  $(y)\text{NiFe}_2\text{O}_4 + (1-y)\text{BaTiO}_3$  величина  $\mu^{\text{мин}}$  – соответствует допущению, что в тетра- и окто-

позициях все ионы Ni,  $\mu^{макс}$  – все ионы Fe. Поэтому, в таблице 3.12 приведены соответствующие интервалы для значений магнитных моментов.

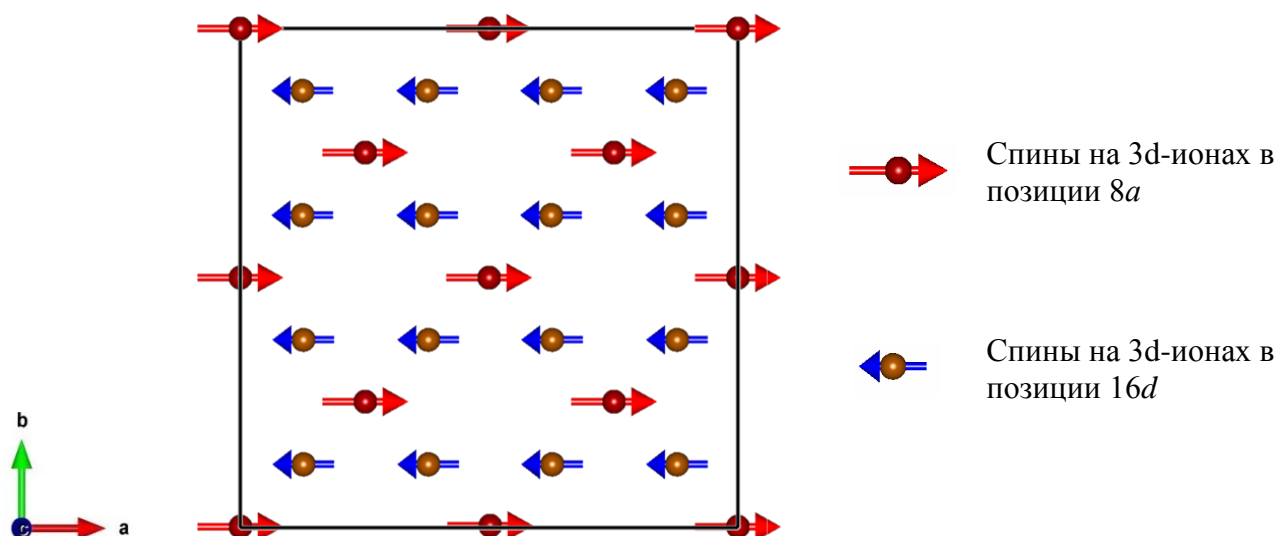


Рисунок 3.18 – Схематическое представление проекции на плоскость-ху ферримагнитной структуры, компоненты  $MFe_2O_4$  в композитах при температуре  $T = 293$  К.

Таблица 3.12 – Интервал значений суммарного магнитного момента –  $\mu_{\Sigma}$  магнитной компоненты образцов  $(y)MFe_2O_4 + (1-y)BaTiO_3$  и их вкладов в магнитные моменты подрешетки А –  $\mu_A$  и подрешетки В –  $\mu_B$ , и данные по деполяризации –  $D_n$  нейтронов.

$M$	$y$	$\mu_A^{мин}, \mu_B$	$\mu_A^{макс}, \mu_B$	$\mu_B^{мин}, \mu_B$	$\mu_B^{макс}, \mu_B$	$\mu_{\Sigma}^{мин}, \mu_B$	$\mu_{\Sigma}^{макс}, \mu_B$	$D_n$
Co	0.2	3.84(9)	3.88(9)	3.63(9)	3.66(9)	3.42(9)	3.44(9)	0.57
Co	0.3	3.80(8)	3.84(8)	3.66(7)	3.70(7)	3.56(9)	3.56(9)	0.38
Co	0.4	3.67(7)	3.71(7)	3.71(5)	3.75(5)	3.75(9)	3.79(9)	0.15
Co	1.0	3.73(5)	3.77(5)	3.69(4)	3.75(5)	3.65(7)	3.73(7)	–
Ni	0.2	4.06(9)	4.08(9)	2.83(6)	2.85(6)	1.60(9)	1.62(9)	–
Ni	0.3	4.01(8)	4.04(8)	2.81(5)	2.83(5)	1.61(9)	1.62(9)	–
Ni	0.4	3.98(6)	4.00(6)	2.83(4)	2.85(4)	1.68(7)	1.70(7)	–
Ni	1.0	4.08(5)	4.13(5)	2.86(3)	2.86(3)	1.59(6)	1.64(6)	–

Используя данные магнитной нейтронографии о величине среднего момента  $\mu_{\Sigma}$ , и соотношение (3.6) мы оценили величину удельной намагниченности насыщения –  $\sigma_s$ .

$$\sigma_s = \frac{\mu_{\Sigma} \cdot \mu_B \cdot N_a}{M_r} y, \quad (3.6)$$

где  $\mu_B = 927.4 \cdot 10^{-23}$  эрг/Гс – магнетон Бора,  $N_a = 6.022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> – число Авогадро,  $M_r$  – молекулярная масса композита,  $y$  – содержание ферримагнитной компоненты в композите. Полученные значения приведены в таблице 3.13. Теоретическую величину магнитного момента подрешеток с учетом уточненной степени обращенности структуры шпинели рассчитали по формуле (3.7).

$$\begin{cases} \mu_A^{теор} = (1 - \delta) \mu_{Fe} + \delta \cdot \mu_{Co} \\ 2\mu_B^{теор} = (1 + \delta) \mu_{Fe} + (1 - \delta) \mu_{Co} \end{cases}, \quad (3.7)$$

где  $\mu_A^{теор}$ ,  $\mu_B^{теор}$  – рассчитанные теоретические значения магнитного момента подрешеток А и В, соответственно;  $\mu_{Fe} = 5 \mu_B$ ,  $\mu_{Co} = 3 \mu_B$  и  $\mu_{Ni} = 2 \mu_B$  – магнитные моменты ионов Fe, Co и Ni, взятые из соображений об их количестве неспаренных электронов [109].

При увеличении доли ферроэлектрика от 62 % до 84 %, магнитный момент в позиции 8a шпинели  $CoFe_2O_4$  возрастает на 4.6 %, а в позиции 16d – уменьшается на 2.2 %, что приводит к уменьшению на 8.8 % величины суммарного магнитного момента ( $\mu_\Sigma$ ). Установлено, что увеличение содержания  $BaTiO_3$  от 60 % до 80 %, приводит к изменениям в магнитном состоянии и шпинели  $NiFe_2O_4$ : величина  $\mu_A$  увеличивается на 2.0 %,  $\mu_B$  уменьшается на 3.0 %, в результате  $\mu_\Sigma$  – снижается на 4.7 %. Итак, можно заключить, что магнитное состояние шпинели изменяется при формировании композита. Это подтверждает вывод, сделанный в [37] на основании магнитометрических измерений композитов  $NiFe_2O_4+BaTiO_4$ .

Таблица 3.13 – Рассчитанные по формуле (3.6) значения удельной намагниченности насыщения магнитной компоненты композитов  $(y)MFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$  и теоретические величины магнитных моментов шпинели определенные по (3.7). Используются обозначения:  $M_r$  – молекулярная масса композитов;  $\delta$  – степень обращенности шпинели.

$M$	$y$	$M_r$	$\sigma_s^{мин}$	$\sigma_s^{макс}$	$\delta$	$\mu_A^{теор}$	$2\mu_B^{теор}$	$\mu_\Sigma^{теор}$	$\sigma_s^{теор}$
		г/моль	Гс·см <sup>3</sup> /Г			$\mu_B$			Гс·см <sup>3</sup> /Г
Co	0.2	232.22	13.0	13.1	0.23	4.54	8.46	3.92	14.9
Co	0.3	232.32	19.8	19.8	0.23	4.54	8.46	3.92	21.8
Co	0.4	231.50	34.3	34.6	0.24	4.52	8.48	3.96	36.2
Co	1.0	233.03	87.5	89.3	0.21	4.58	8.42	3.84	92.0
Ni	0.2	234.03	7.5	7.5	0	5.0	7.0	2.0	9.3
Ni	0.3	234.61	11.4	11.4	0	5.0	7.0	2.0	14.1
Ni	0.4	234.35	16.1	16.3	0	5.0	7.0	2.0	19.2
Ni	1.0	234.38	37.8	39.0	0	5.0	7.0	2.0	47.5

### 3.4.2 Деполяризация нейтронов на композитах $(y)CoFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$

Поляризованный пучок нейтронов, проходя через образец с ненулевой намагниченностью деполяризуется. Степень деполяризации зависит от числа доменов (с разной ориентацией намагниченности в силу минимума энергии) и индукции в домене. В таблице 3.12 содержатся данные по деполяризации нейтронов для композитов  $(y)CoFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$ . Поляризация нейтронного пучка возрастает в 4 раза при уменьшении доли шпинели в композите в 2 раза.

### 3.5. Результаты малоуглового рассеяния нейтронов на $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$

Как уже отмечалось выше, в композитных магнитоэлектрических мультиферроиках частицы магнитной и ферроэлектрической компонент должны находиться в плотном контакте, чтобы можно было достигнуть высоких значений МЭ коэффициента. Поэтому, частицы должны иметь малый размер. Чтобы получить данные, характеризующие размер и поверхность частиц в исследуемых нами композитах, были проведены измерения малоуглового рассеяния нейтронов. Результаты исследования малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) представлены на рисунке 3.19. Как видно, величина эффекта на композитном материале примерно на порядок выше, чем на кобальтовом феррите. Эффект рассеяния, на наш взгляд, обусловлен разностью плотностей амплитуд рассеяния кобальтовой подсистемы ( $\rho_0 = 6.1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ) и бариевой ( $\rho_1 = 3.4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ). Контраст составляет  $\rho = 2.7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

Для описания полученных результатов использовалась модель случайного распределения твердой фазы в пространстве. В данной модели сечение рассеяния в сферическом приближении описывается интерполяционной формулой (3.8) Дебая-Порода [110–112]:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{8\pi\rho^2 cr^3}{\left(1 + A(qr)^2\right)^{\frac{6-D_s}{2}}}, \quad (3.8)$$

где  $r$  – радиус корреляции,  $c$  – концентрация частиц,  $A$  – интерполяционный коэффициент, определяемый формулой (3.9):

$$A^{\frac{6-D_s}{2}} = \frac{2}{\Gamma(5-D_s) \sin\left(\frac{\pi}{2}(D_s-1)\right)}, \quad (3.9)$$

здесь  $\Gamma(x)$  – гамма-функция. Корреляционный радиус  $r$  в [110] по определению – это расстояние, на котором корреляционная функция (описывающая неоднородностей в образце) изменяется в  $e$  раз. Длина корреляции  $l = 2r$  в первом приближении может рассматриваться как размер рассеивающей частицы.  $D_s$  – поверхностная фрактальная размерность, связанная с показателем степени  $n$  в законе для интенсивности рассеяния на асимптотике  $I \approx q^{-n}$  соотношением  $D_s = 6-n$ . Величина  $n$  для поверхностных фрактальных объектов принимает значения  $3 < n < 4$ .

Параметры наночастиц  $r$ ,  $c$ ,  $D_s$  определяли из подгонки модельной функции (3.8) к экспериментальным сечениям. При этом учитывалось вертикальное разрешение дифрактометра, используя следующее выражение [113]:

$$\Sigma(q) = \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{\text{mod}} \left( \sqrt{q^2 + t^2} \right) Rv(t) dt, \quad (3.10)$$



где:  $Rv(t)$  – нормированная весовая функция, учитывающая вертикальную расходимость пучка нейтронов,  $Rv(t) = p(\pi)^{-1/2} \exp[-p^2 t^2]$ ;  $p = (v^{-1} 2^{-1/2})$ ;  $v = 0.05 \text{ нм}^{-1}$ . Результаты расчета приведены в таблице 3.14.

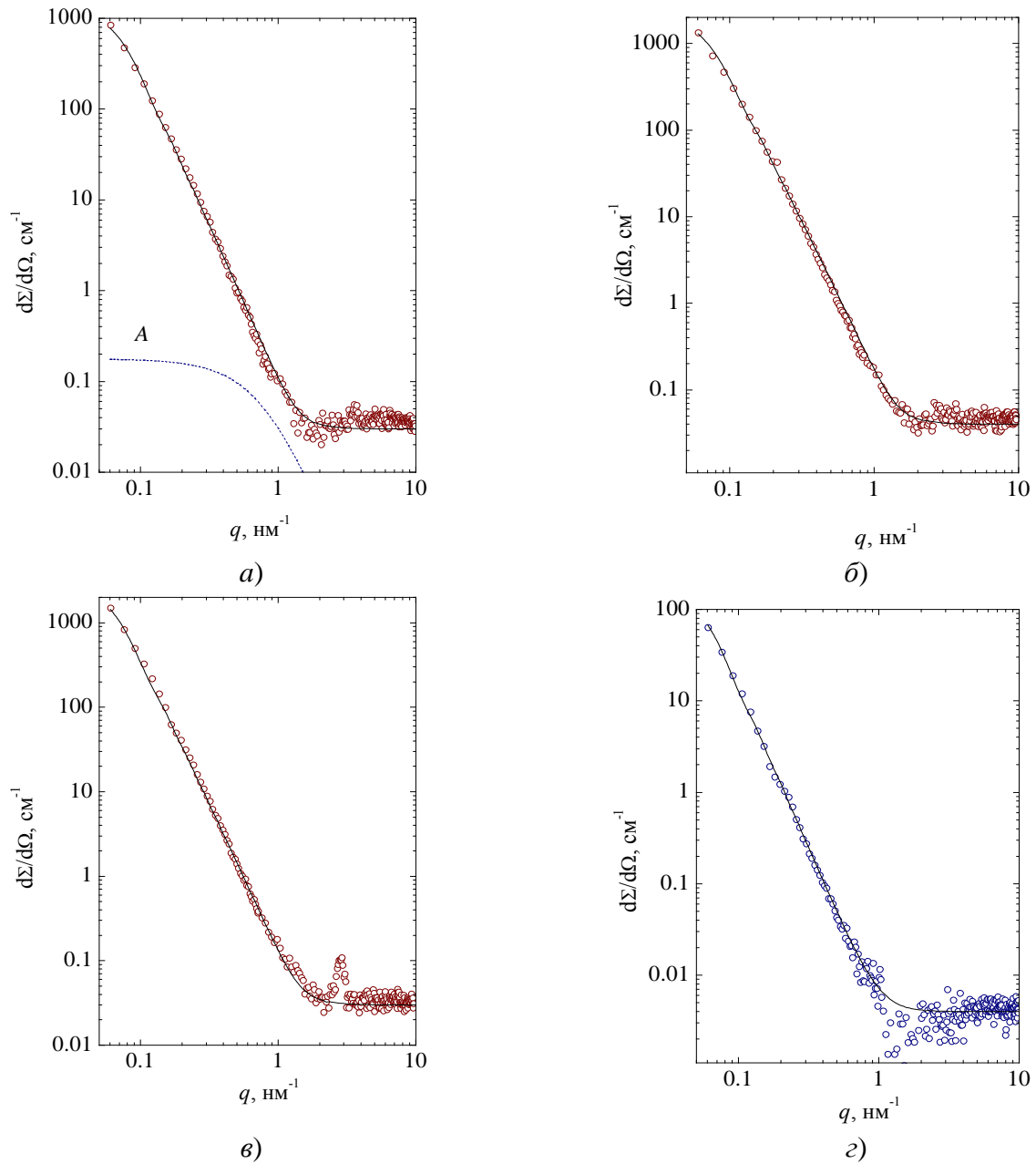


Рисунок 3.19 – Сечение малоуглового рассеяния нейтронов в зависимости от переданного импульса на образцах  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4 + (1-y)\text{BaTiO}_3$ :  $y = 0.2$  (а);  $0.3$  (б);  $0.4$  (в);  $1.0$  (г). Точки – экспериментальные величины, линии – модельный расчет. Кривая  $A$  демонстрирует рассеяние на гипотетических частицах размером  $2 \text{ нм}$  с концентрацией  $1 \%$ . Измерения выполнены на дифрактометре Д-6 ( $\lambda = 4.5 \text{ \AA}$ ) при  $T = 293 \text{ К}$ .

Малоугловое рассеяние нейтронов на кобальтовом феррите обусловлено, на наш взгляд, наличием в образце вакансионных кластеров. Контраст в этом случае определяется плотностью суммы амплитуд когерентного ядерного и магнитного рассеяния феррита, и составляет

$\rho = 7.3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Экспериментальную кривую описали в рамках модели степенного распределения вакансионных кластеров по размерам [110, 113]:

$$N(R) = \begin{cases} 0, & R < R_{\min}; \\ B \left( \frac{R_{\min}}{R} \right)^{3+\Delta}, & R_{\min} \leq R \leq R_{\max}; \\ 0, & R > R_{\max}. \end{cases} \quad (3.11)$$

Здесь  $B = N(2+\Delta)/R_{\min}$ ,  $N$  – полное число кластеров в единице объема образца:

$$\int_0^{\infty} N(R) dR = N, \quad (3.12)$$

а величина  $\Delta$  выражается через параметр Порода  $n$ :  $\Delta = 4-n$ . Сечение рассеяния в этой модели описывается выражением (3.13):

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \left( \frac{4\pi}{3} \right)^3 \rho^2 N(2+\Delta) R_{\min}^6 (qR_{\min})^{-4+\Delta} \int_{qR_{\min}}^{qR_{\max}} x^{-\Delta} J_{3/2}^2(x) dx, \quad (3.13)$$

где  $J_{3/2}(x)$  – функция Бесселя. Надатомная структура системы описывается величинами  $R_{\min}$ ,  $R_{\max}$ ,  $\Delta$  и  $N$ , которые находятся из подгонки модельной функции (3.12) к экспериментально измеренным сечениям рассеяния. Средний размер вакансионных кластеров  $R_{\text{mean}}$  и их концентрацию определяли по формулам (3.14)–(3.15). Результаты приведены в таблице 3.14.

$$R_{\text{mean}} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} RN(R) dR, \quad (3.14)$$

$$c = \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} R^3 N(R) dR, \quad (3.15)$$

Таблица 3.14 – Параметры надатомной структуры образцов  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  по МУРН.  $2r$  – размер частиц,  $c$  – их концентрация,  $D_S$  – фрактальная размерность,  $\Delta = 4-n$ ,  $n$  – параметр Порода,  $2R$  – размеры вакансионных кластеров,  $N$  – их плотность.

$y$	$2r$ , нм	$c$ , %	$D_S$
0.2	40	10	2.5
0.3	40	15	2.35
0.4	34	15	2.15
1.0	$2R_{\min} = 2 \text{ нм}; 2R_{\max} = 100 \text{ нм}; 2R_{\text{mean}} = 3.4 \text{ нм}; \Delta = 0.2; N = 1.6 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}; c = 0.01 \%$		

Таким образом, по нашим данным в композите  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  имеются частицы размером порядка (30–40) нм с концентрацией (10–15) %. Вместе с тем нельзя исключить наличия в них и более мелких неоднородностей. На рисунке 3.19а (кривая А) показана угловая зависимость сечения рассеяния от гипотетических частиц размером 2 нм с концентраций 1 %. Некогерентный фон в композитных образцах составляет  $(0.03\text{--}0.04) \text{ см}^{-1}$ , поэтому идентифицировать

неоднородности малых размеров в данном случае не представляется возможным. Наблюдаемое на кобальтовом феррите малоугловое рассеяние можно объяснить наличием в нем вакансионных кластеров с распределением по размерам по закону  $R^{-3.2}$ . Средний размер кластеров составляет 3.4 нм, а концентрация – 0.01 %.

Отметим, что полуширины рефлексов экспериментальных нейтронограмм исследованных образцов  $(y)MFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$ , равны полуширинам отражений для стандартного образца  $Al_2O_3$ . Тогда, в случае дифрактометра Д-2 следует ожидать, что рассеивающие частицы имеют размер не менее 0.01 мкм. Средний размер порошинок шпинели, по данным сканирующей электронной микроскопии наших коллег опубликованных в работе [114] составляет (0.1–1.0) мкм, что не противоречит нашей нижней оценки размера рассеивающих частиц.

### 3.6. Измерения поляризации и диэлектрической проницаемости

На рисунках 3.20–3.22 приведены результаты динамических измерений при комнатной температуре электрической поляризации от напряженности электрического поля, приложенного к образцам  $(y)CoFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$ , где  $y=(0.2; 0.3; 0.4;)$ , в таблице 3.15 даны основные характеристики петель гистерезиса электрической поляризации и их рассчитанные диэлектрические свойства. В отличие от классических петель гистерезиса ферроэлектрического кристалла (для которых справедливо  $P_r < P_{max}$ ), полученный нами вид большинства петель композитных мультиферроиков  $(y)MFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$   $M=(Ni, Co)$  напоминает поведение типичное для линейных диэлектриков (состоящих из параллельно связанного сопротивления и линейного конденсатора) с увеличенными потерями. Такие петли могут получаться из-за проводимости (и иных потерь) в образце [115], тем не менее, полученные нами данные электрической поляризации не противоречат работами [39, 116, 117]. Средняя величина диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon$ ) рассчитана по формуле (3.16):

$$\varepsilon = \frac{C}{\varepsilon_0} \cdot \frac{t}{S}, \quad (3.16)$$

где  $C$  – средняя емкость,  $\varepsilon_0 \approx 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $t$  – толщина образца,  $S = 78 \text{ мм}^2$  – площадь токопроводящих контактов. Напряженность электрического поля ( $E_i$ ) вычислялась по формуле (3.17):

$$E_i = \frac{V_i}{t}, \quad (3.17)$$

где  $V_i$  –  $i$ -е значение электрического напряжения приложенного к образцу.

Отличия значений достигнутых максимальных напряжений ( $V_{max}$ ), приложенных к образцам, обусловлено тем, что при некотором критическом напряжении (в зависимости от толщины образца и его состава) происходит электрический пробой, поэтому при приложении высоких

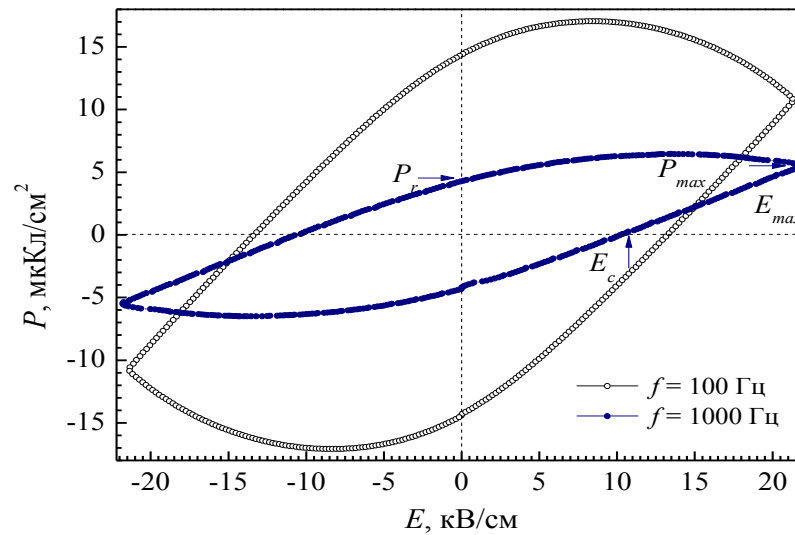


Рисунок 3.20 – Зависимости электрической поляризации от напряженности электрического поля, приложенной к образцу  $(0.2)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(0.8)\text{BaTiO}_3$ , толщиной  $t = 0.14$  см, частота измерения петель гистерезиса  $f = 100$  Гц и  $1000$  Гц.

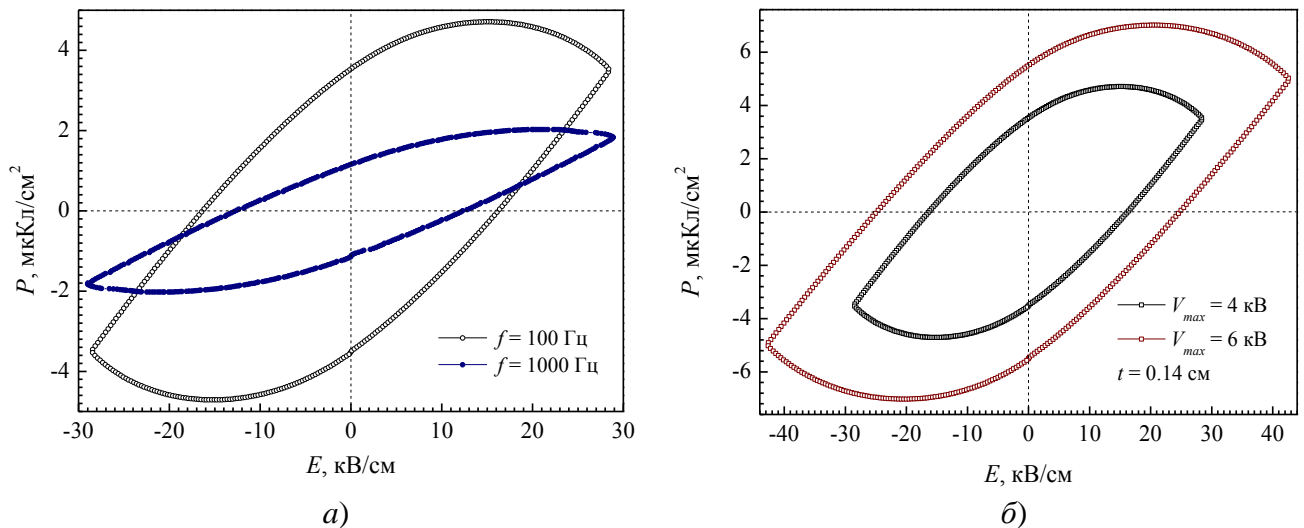


Рисунок 3.21 – Зависимости электрической поляризации от напряженности электрического поля, приложенного к образцу  $(0.3)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(0.7)\text{BaTiO}_3$ , толщиной  $t = 0.14$  см: (а) – на частотах измерения петель гистерезиса  $f = 100$  Гц и  $1000$  Гц, приложенное максимальное напряжение  $V_{\max} = 4$  кВ; (б) – на частоте  $100$  Гц и для максимальных напряжений, приложенных к образцу  $V_{\max} = (4.0; 6.0)$  кВ.

напряжений, измерительную ячейку с образцом заполняли трансформаторным маслом. Полученные характеристики петель гистерезиса (таблица 3.15) для  $V_{\max} = (0.2; 0.4; 1.0; 2.0; 3.0; 4.0)$  кВ на  $(0.4)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(0.6)\text{BaTiO}_3$  показывают ряд закономерностей. Возрастание максимально приложенного напряжения на одной и той же частоте ( $f = 100$  Гц) – индуцирует рост следующих параметров: коэрцитивная сила ( $E_c$ ); остаточная поляризация ( $P_r$ ); поляризации при максимальном напряжении ( $P_{\max}$ ); величина поляризации необходимая для переключения образца из отрицательного состояния с остаточной поляризации в состояние с положительной поляриза-

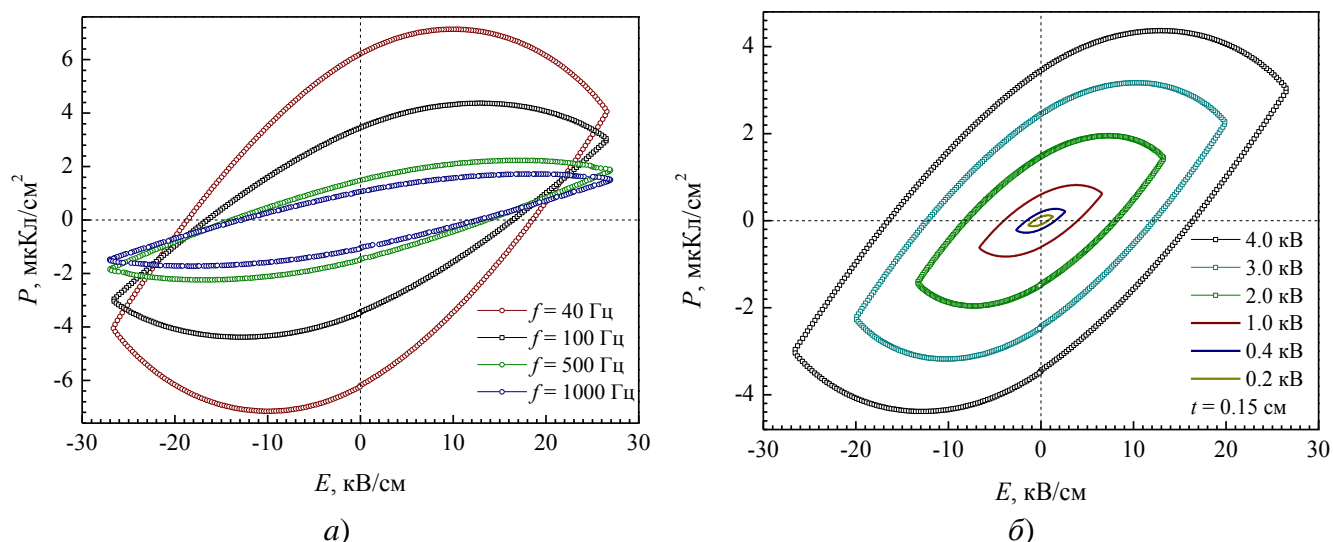


Рисунок 3.22 – Зависимости электрической поляризации от напряженности электрического поля, приложенного к образцу  $(0.4)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(0.6)\text{BaTiO}_3$ , толщиной  $t = 0.15$  см: (а) – на частотах измерения петель гистерезиса  $f = (40; 100; 500; 1000)$  Гц, приложенное максимальное напряжение  $V_{\max} = 4$  кВ; (б) – на частоте 100 Гц и для максимальных напряжений, приложенных к образцу  $V_{\max} = (0.2; 0.4; 1.0; 2.0; 3.0; 4.0)$  кВ.

Таблица 3.15 – Характеристики гистерезиса электрической поляризации композитных образцов  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  на частотах  $f = (100-1000)$  Гц.

$y$	$f$	$E_{\max}$	$E_c$	$P_r$	$P_{\max}$	$P_{sw}$	$P_{nsw}$	$dP_{sw}$	$W$	$R$	$C$	$\varepsilon$
	Гц	кВ/см	мКл/см <sup>2</sup>						мДж/см <sup>2</sup>	МОм	пФ	
0.2	100	21.43	13.25	14.37	10.85	20.11	1.04	19.07	111.32	0.346	3196	6488
0.2	1000	21.43	10.24	4.28	5.48	7.50	3.23	4.27	33.94	0.117	1550	3305
0.3	100	28.57	16.21	3.53	3.54	5.60	1.43	4.17	37.75	1.825	760	1540
0.3	100	42.86	24.79	5.50	5.03	8.29	1.69	6.60	85.72	1.792	731	1483
0.3	1000	28.57	11.43	1.16	1.83	2.33	1.29	1.04	12.60	0.556	382	774
0.4	100	1.34	0.73	0.09	0.10	0.16	0.04	0.12	0.05	3.513	413	897
0.4	100	2.67	1.53	0.20	0.22	0.35	0.08	0.27	0.22	3.161	446	968
0.4	100	6.67	3.93	0.60	0.61	1.01	0.19	0.82	1.66	2.566	519	1198
0.4	100	13.34	8.07	1.47	1.44	2.38	0.50	1.88	8.07	2.119	604	1313
0.4	100	20.00	12.20	2.45	2.27	3.80	0.72	3.07	19.88	1.935	642	1394
0.4	40	26.67	18.53	6.21	4.05	8.43	-0.42	8.85	66.33	2.578	875	1900
0.4	100	26.67	16.40	3.45	3.04	5.19	0.85	4.34	36.98	1.849	650	1413
0.4	500	26.67	13.67	1.48	1.86	2.64	1.08	1.56	16.15	0.865	391	848
0.4	1000	26.67	12.67	1.06	1.50	2.01	0.97	1.04	11.62	0.602	312	679

цией ( $P_{sw}$ ); значение поляризации, необходимое для перевода образца в насыщение из состояния с остаточной поляризацией ( $P_{nsw}$ ); потери в энергии ( $W$ ) при одном цикле измерения петли гистерезиса; средняя электроемкость ( $C$ ); диэлектрическая проницаемость ( $\varepsilon$ ), и уменьшение среднего электросопротивления образцов ( $R$ ).

На рисунке 3.23 показаны результаты динамических измерений электрической поляризации от напряженности электрического поля, приложенного к образцам  $(0.2)\text{NiFe}_2\text{O}_4+(0.8)\text{BaTiO}_3$  и  $(0.4)\text{NiFe}_2\text{O}_4+(0.6)\text{BaTiO}_3$  в таблице 3.16 перечислены их основные

диэлектрические характеристики. Полученные нами данные электрической поляризации находятся в согласии с результатами [28, 35], поведение диэлектрической проницаемости с частотой согласуется с результатами, описанными [38].

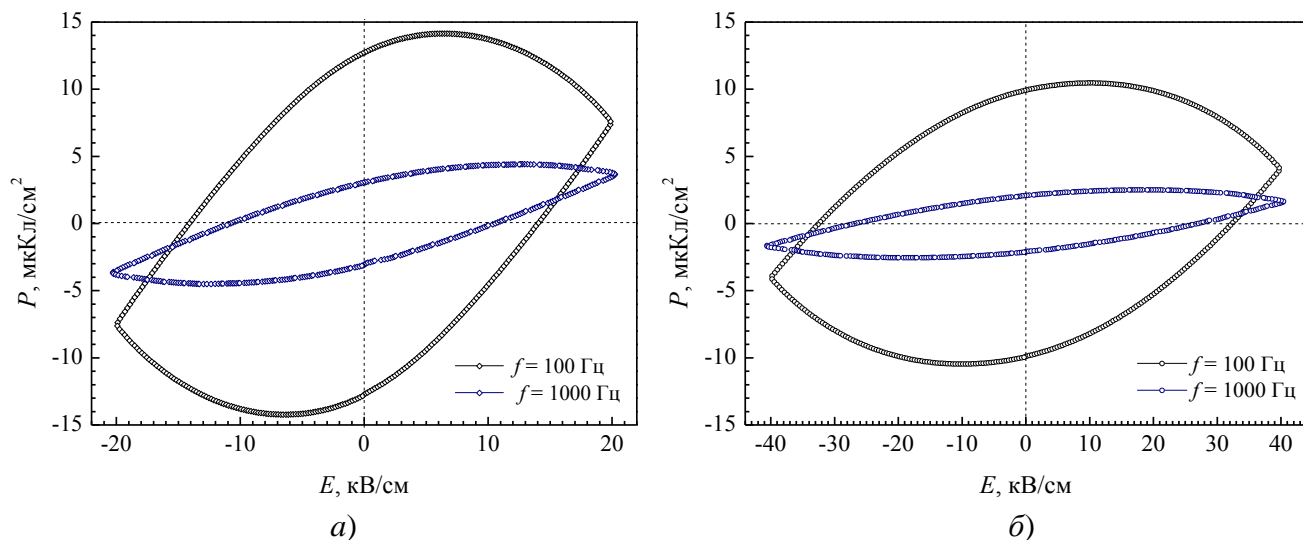


Рисунок 3.23 – Зависимости электрической поляризации от напряженности электрического поля, приложенного к образцам: (а) –  $(0.2)\text{NiFe}_2\text{O}_4+(0.8)\text{BaTiO}_3$ ; (б) –  $(0.4)\text{NiFe}_2\text{O}_4+(0.6)\text{BaTiO}_3$ , толщина образцов  $t = 0.15$  см, частота измерения петель гистерезиса  $f = 100$  Гц и 1000 Гц.

Таблица 3.16 – Характеристики гистерезиса электрической поляризации композитных образцов  $(y)\text{NiFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  для  $y = (0.2 \text{ и } 0.4)$ .

$y$	$t$	$f$	$E_{max}$	$E_c$	$P_r$	$P_{max}$	$P_{sw}$	$P_{nsw}$	$dP_{sw}$	$W$	$R$	$C$	$\varepsilon$
	см	Гц	кВ		мкКл/см <sup>2</sup>					мДж/см <sup>2</sup>	МОм	пФ	
0.2	0.15	100	20.00	14.00	1.27	7.62	16.50	-1.75	18.25	99.55	0.386	2191	4758
0.2	0.15	1000	20.00	10.47	3.06	3.66	5.19	1.90	3.29	24.92	0.158	1015	2204
0.4	0.15	100	26.67	21.20	5.83	2.69	7.05	-1.68	8.73	63.63	1.075	559	1214
0.4	0.15	100	40.00	27.14	2.07	1.65	2.90	0.39	2.51	34.49	0.456	227	494
0.4	0.15	1000	26.67	17.47	1.24	1.07	1.78	0.34	1.44	13.62	0.514	217	472
0.4	0.15	1000	4.00	32.40	9.92	4.14	11.71	-3.52	15.23	161.30	0.952	575	1249

В работе [118] было показано, что в мультиферроиках верхняя оценка величины линейного магнитоэлектрического коэффициента ( $\alpha$ ) выражается неравенством (3.18):

$$\alpha^2 < \varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon \mu, \quad (3.18)$$

где  $\varepsilon_0$  и  $\mu_0$  – диэлектрическая и магнитная проницаемость вакуума, соответственно,  $\varepsilon$  и  $\mu$  – диэлектрическая и магнитная проницаемость образца. Чтобы охарактеризовать магнитоэлектрические свойства наших образцов, можно рассмотреть поведение диэлектрической проницаемости. Диэлектрическая проницаемость композитов  $(y)\text{MFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  сильно зависит от частоты электрического поля и концентрации шпинели в образце. При частоте поля 100 Гц увеличение концентрации с  $y = 0.2$  до  $y = 0.4$  сопровождается падением относительной диэлектрической проницаемости, в 4 раза, а при частоте 1000 Гц, примерно в 5 раз. Следовательно, МЭ коэффициент будет сильно уменьшаться с ростом

содержания шпинели в композите. Это показывает, что с точки зрения практики наибольший интерес представляют только мультиферроики с концентрацией  $y \approx 0.2$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 3

Композиты  $(y)M\text{Fe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  с  $M = (\text{Ni}; \text{или } \text{Co})$ , на основе магнитной ( $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) и ферроэлектрической ( $\text{BaTiO}_3$ ) компонент, при комнатной температуре представляют собой двухфазные соединения, в которых одна из фаз имеет структуру шпинели (пространственная группа  $Fd-3m$ ), а другая структуру перовскита (пространственная группа  $P4mm$ ).

Между кристаллическими решетками шпинели и титаната бария существует взаимодействие. Оно проявляется в том, что в композитных мультиферроиках  $(y)M\text{Fe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  объем элементарной ячейки шпинели при  $0.2 \leq y \leq 0.4$  меньше, чем при  $y = 1.0$ , а объем элементарной ячейки титаната бария при  $0.2 \leq y \leq 0.4$  больше, чем при  $y = 0$ . Степень обращенности ( $\delta$ ) структуры шпинели в образцах  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  с  $y = (0.2; 0.3; 0.4)$  больше на  $(0.02-0.03)$ , чем при  $y = 1.0$  (с  $\delta = 0.21$ ). При этом на частотах 10 Гц и 100 Гц появляется сильная зависимость поляризации и диэлектрической проницаемости композитов  $(y)M\text{Fe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  от концентрации и частоты электрического поля. При частоте поля 100 Гц увеличение концентрации с  $y = 0.2$  до  $y = 0.4$  сопровождается падением относительной диэлектрической проницаемости, в 4 раза, а при частоте 1000 Гц, примерно в 5 раз.

Из анализа полевых зависимостей намагниченности композитов  $(y)\text{NiFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  сделан вывод, что при увеличении концентрации от  $y = 0.2$  до  $y = 0.4$  удельная остаточная намагниченность и намагниченность насыщения увеличивается в 2 раза, а коэрцитивная сила практически не изменяется. Аналогичные свойства проявляют композиты  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  за исключением поведения коэрцитивной силы, которая уменьшается на 16 %.

Определено, что шпинель в композитах  $(y)M\text{Fe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  обладает соизмеримой ферромагнитной структурой ( $\mu_{8a} \uparrow \mu_{16d}$ ) с волновым вектором  $k = 0$ . Суммарный магнитный момент на формульную единицу в зависимости от концентрации ( $0.2 \leq y \leq 0.4$ ) для композитов с никелем составляет  $\mu_{\Sigma} = (1.60-1.70) \mu_B$  и кобальтом  $\mu_{\Sigma} = (3.42-3.79) \mu_B$ .

Установлено, что при увеличении доли ферроэлектрика от 62 % до 84 % в композитах  $(y)\text{CoFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$ , магнитный момент в позиции  $8a$  ионов шпинели возрастает на 4.6 %, в позиции  $16d$  – уменьшается на 2.2 %. Показано, что увеличение содержания  $\text{BaTiO}_3$  от 60 % до 80 % в  $(y)\text{NiFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$ , приводит к незначительным изменениям в магнитном состоянии шпинели  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , величина  $\mu_{8a}$  увеличивается на 2.0 %,  $\mu_{16d}$  уменьшается на 3.0 %.

## ГЛАВА 4. НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТ ОРТО-ОКСОВАНАДАТЫ

Большинство магнитных систем, имеющих в основном состоянии, простые коллинеарные структуры переходят в парамагнитное состояние, обычно, по типу фазового перехода второго рода или через промежуточные пространственно-модулированные фазы [119]. Если имеет место переход через модулированные фазы, то это указывает на присутствие конкурирующих взаимодействий между ближайшими и следующими за ближайшими магнитными моментами, анизотропию в спиновом Гамильтониане и/или топологические фрустрации [120]. Исследованиям спонтанных и индуцированных магнитным полем магнитных переходов из соизмеримой фазы в несоизмеримую фазу уделяется непрерывное внимание на протяжении многих лет [121]. В данной главе будет рассмотрена эволюция магнитного состояния никель-кобальт орто-оксованадатах  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  при изменении концентрации  $x = (0.1; 0.3; 0.5)$  и температуры  $T = (2.8\text{--}297)$  К. В этих соединениях магнитный и ферроэлектрический порядки сосуществуют в некотором интервале температур, а при более высоких температурах существует только магнитный порядок.

### 4.1. Кристаллическая структура в парамагнитном состоянии

Как установлено в ряде исследований [41–45], никель-кобальт орто-оксованадаты  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  кристаллизуются в структуру, которая описывается орторомбической пространственной группой  $Cmca$ . Нами были исследованы три образца мультиферроиков  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = (0.1; 0.3; 0.5)$ . Наши рентгено- и нейтронографические данные подтверждают вывод: об орторомбической структуре этих соединений при температурах (2.8–297) К. На рисунке 4.1 приведена в качестве примера экспериментальная и расчетная рентгенограммы соединения  $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$  при  $T = 297$  К. Видно, что расчетная линия удовлетворительно описывает экспериментальные точки. Все наблюдаемые рефлексы соответствуют пространственной группе  $Cmca$ .

На рисунках 4.2–4.4 показаны экспериментальные и расчетные нейтронограммы соединений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = (0.1; 0.3; \text{и } 0.5)$ , находящихся в парамагнитном состоянии. Наилучшее согласие между экспериментом и расчетом достигается при условии, что ионы  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  занимают позиции  $4a$  с координатами  $(0, 0, 0)$  и  $8e$   $(0.25, y, 0.25)$ , ионы  $\text{V}^{5+}$  находятся в позиции  $8f$   $(0, y, z)$ , а ионы  $\text{O}^{2-}$  расположены в узлах  $8f$   $(0, y, z)$  и  $16g$   $(x, y, z)$ . В естественной смеси изотопов амплитуда когерентного рассеяния нейтронов ядрами ванадия мала  $b_V = 0.038 \cdot 10^{-12}$  см [102, 103]. Следовательно, определить координаты ионов ванадия в кристалле с помощью дифракции нейтронов весьма трудно. Поэтому координаты ионов V нами не уточнялись, и были взяты из работы [24], по данным рентгеновской дифракции.

Как уже отмечалось в предыдущей главе 3, ядра никеля и кобальта в природной смеси



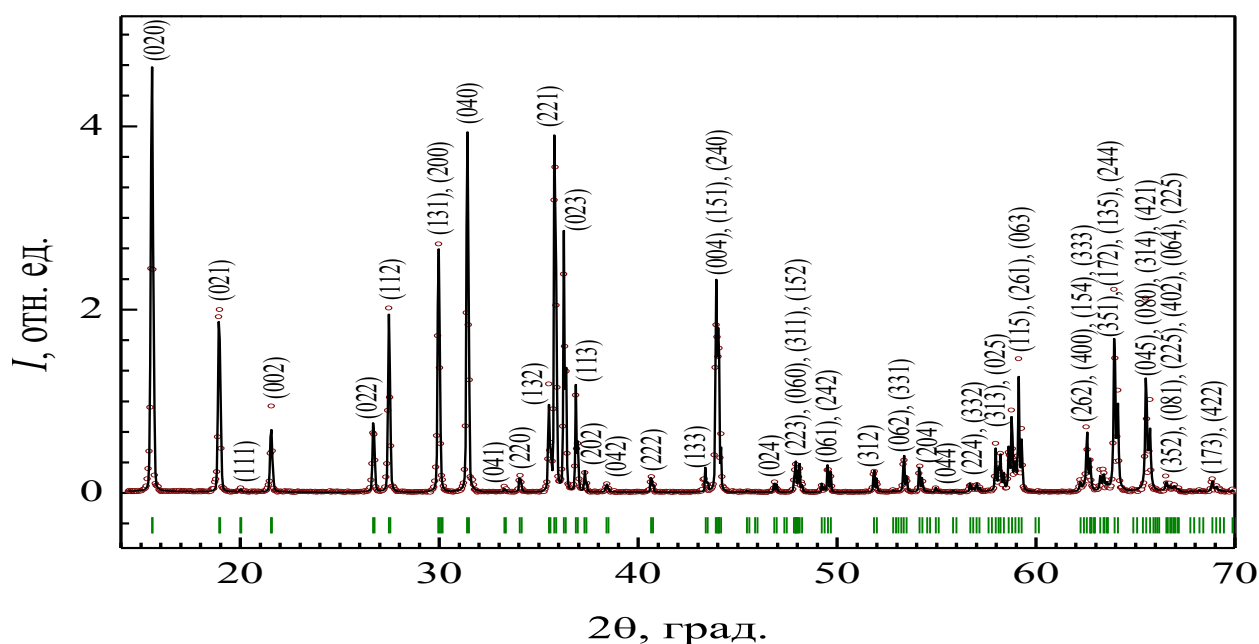


Рисунок 4.1 – Экспериментальная (точки), расчетная (линия) рентгенограммы  $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$ . Штрихи – угловые положения Брэгговских рефлексов, в круглых скобках – их индексы. Рентгенограмма получена при  $T = 297$  К, излучение  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406$  Å.

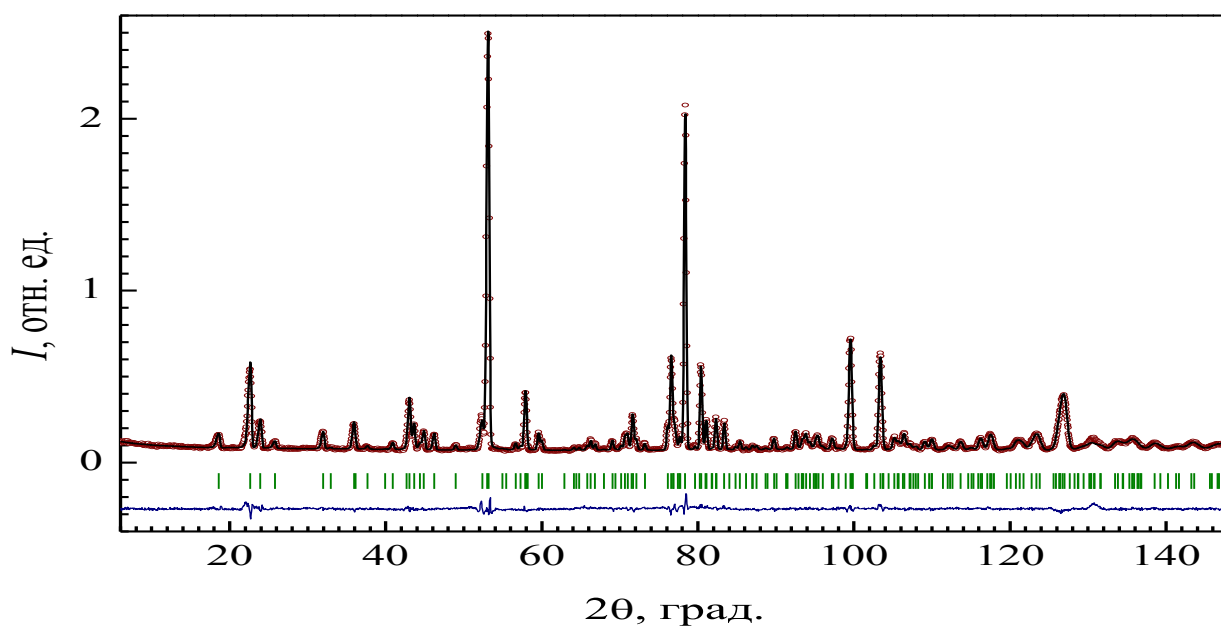


Рисунок 4.2 – Экспериментальная (точки), расчетная (линия) нейтронограммы и разность между ними (линия внизу) для образца  $\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_8$ ; штрихи показывают угловые положения ядерных рефлексов. Нейтронограмма получена при  $T = 9.4$  К,  $\lambda = 1.835$  Å.

изотопов имеют значительно (в 4 раза) различающиеся по величине амплитуды когерентного рассеяния нейтронов. Это обстоятельство позволило определить в соединениях  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$ , что ионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  распределены по позициям 4a и 8e не равновероятно: ионы кобальта занимают преимущественно более симметричную позицию 4a. Полученные нами значения пара-

метров кристаллической структуры для образцов с  $x = (0.1; 0.3; \text{ и } 0.5)$  представлены в таблице 4.1.

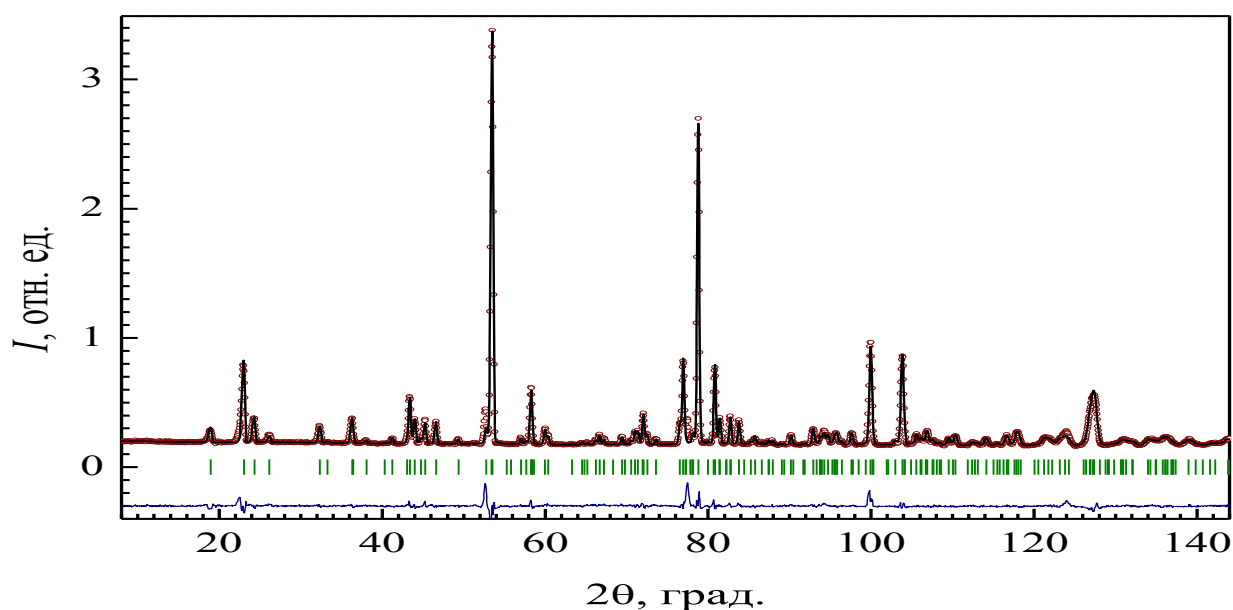


Рисунок 4.3 – Экспериментальная (точки), расчетная (линия) нейтронограммы и разность между ними (линия внизу) для образца  $\text{Ni}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_8$ , штрихи показывают угловые положения ядерных рефлексов. Нейтронограмма получена при  $T = 10.0 \text{ K}$ ,  $\lambda = 1.835 \text{ \AA}$ .

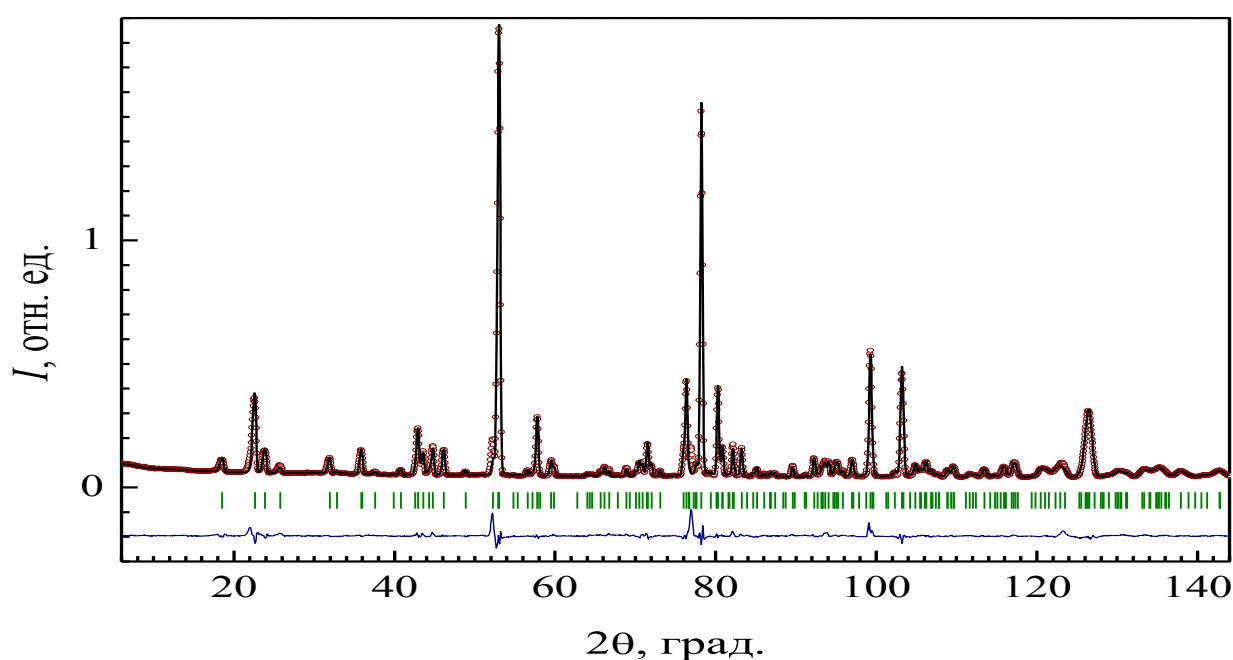


Рисунок 4.4 – Экспериментальная (точки), расчетная (линия) нейтронограммы и разность между ними (линия внизу) для образца  $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$ , штрихи показывают угловые положения ядерных рефлексов. Нейтронограмма получена при  $T = 9.3 \text{ K}$ ,  $\lambda = 1.835 \text{ \AA}$ .

Таблица 4.1 – Уточненные структурные параметры соединений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = (0.1; 0.3; 0.5)$  при температуре  $T \approx 10$  К (парамагнитное состояние):  $x$ ,  $y$ , и  $z$  – координаты ионов;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $V$  – параметры элементарной ячейки; Осс – коэффициенты заполнения; факторы расходимости экспериментальной и расчетной нейтронограммы:  $R_f$  – профильный,  $R_{Br}$  – Брэгговский.

Параметр $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$			Концентрация, $x$		
			0.1	0.3	0.5
$T$ , К			9.4	10.0	9.3
Ni/Co,	8e,	$y$	0.1301(2)	0.1298(3)	0.1297(2)
V,	8f,	$y$	0.3762(0)	0.3762(0)	0.3762(0)
		$z$	0.1197(0)	0.1197(0)	0.1197(0)
O1,	8f,	$y$	0.2463(4)	0.2468(6)	0.2470(6)
		$z$	0.2247(5)	0.2297(7)	0.2305(5)
O2,	8f,	$y$	0.0001(5)	-0.0002(6)	-0.0003(2)
		$z$	0.2463(5)	0.2461(6)	0.2463(4)
O3,	16g,	$x$	0.2668(4)	0.2671(5)	0.2669(3)
		$y$	0.1188(2)	0.1188(3)	0.1192(2)
		$z$	0.0002(2)	-0.0002(3)	-0.0003(2)
$a$ , Å			5.9233(2)	5.9236(2)	5.9382(4)
$b$ , Å			11.3727(3)	11.3653(5)	11.3890(4)
$c$ , Å			8.2259(3)	8.2216(4)	8.2374(3)
$V$ , Å <sup>3</sup>			554.18(9)	553.36(4)	556.87(3)
Осс(Co) <sub>4a</sub>			0.064(7)	0.164(7)	0.372(8)
Осс(Co) <sub>8e</sub>			0.036(6)	0.136(9)	0.128(9)
Температурный фактор, Å <sup>2</sup>					
	Ni/Co		0.33(4)	0.31(5)	0.31(3)
	O1		0.35(8)	0.31(5)	0.35(7)
	O2		0.43(7)	0.42(7)	0.42(7)
	O3		0.34(5)	0.39(7)	0.32(4)
$R_{Br}$ , %			7.8	7.1	7.3
$R_f$ , %			6.3	5.6	5.9

На рисунке 4.5 визуализирована полиэдрическая структура соединения  $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$  при  $T = 9.3$  К. Кратность общей позиции пространственной группы  $Smca$ , равна 16. Ионы Ni/Co в позиции 8e находятся в ближайшем окружении ионов кислорода (по два иона O1, O2 в плоскости  $ab$  и два O3 вдоль оси- $c$ ), формирующие октаэдры  $(\text{Ni/Co})\text{O}_6$  для позиции 8e. Обозначим ионы в этой позиции, как  $\text{Ni/Co} = M_{8e}$ . Октаэдры  $M_{8e}\text{O}_6$  соединяются между собой ребрами O1O2. Косвенный обмен возможен через валентные связи  $M_{8e}\text{-O1-}M_{8e}$  и  $M_{8e}\text{-O2-}M_{8e}$ .

Ионы Ni/Co в позиции 4a расположены в вершинах и центрах граней элементарных ячеек, окружены двумя O2 вдоль оси- $c$  и четырьмя иона O3 в плоскости  $ab$ . Обозначим ионы Ni/Co в позиции 4a, как  $M_{4a}$ . Они образуют октаэдры  $M_{4a}\text{O}_6$ , которые связаны с октаэдрами  $M_{8e}\text{O}_6$  общими ребрами O2O3. Ионы  $M_{4a}$  связаны через ионы кислорода с ионами  $M_{8e}$ , и образуют валентные связи  $M_{8e}\text{-O2-}M_{4a}$ , и  $M_{8e}\text{-O3-}M_{4a}$ . В вершинах тетраэдров  $\text{VO}_4$  содержится по иону O1, O2 и по два иона O3. Из-за разности длин связей  $d(\text{V-O1}) \neq d(\text{V-O2}) \neq d(\text{V-O3})$  и углов O-V-O, - ионы V смещены от геометрического центра тетраэдров. Магнитные ионы в позиции 8e смещены от центров октаэдров  $M_{8e}\text{O}_6$ , а ионы в позиции 4a расположены в центре  $M_{4a}\text{O}_6$ .

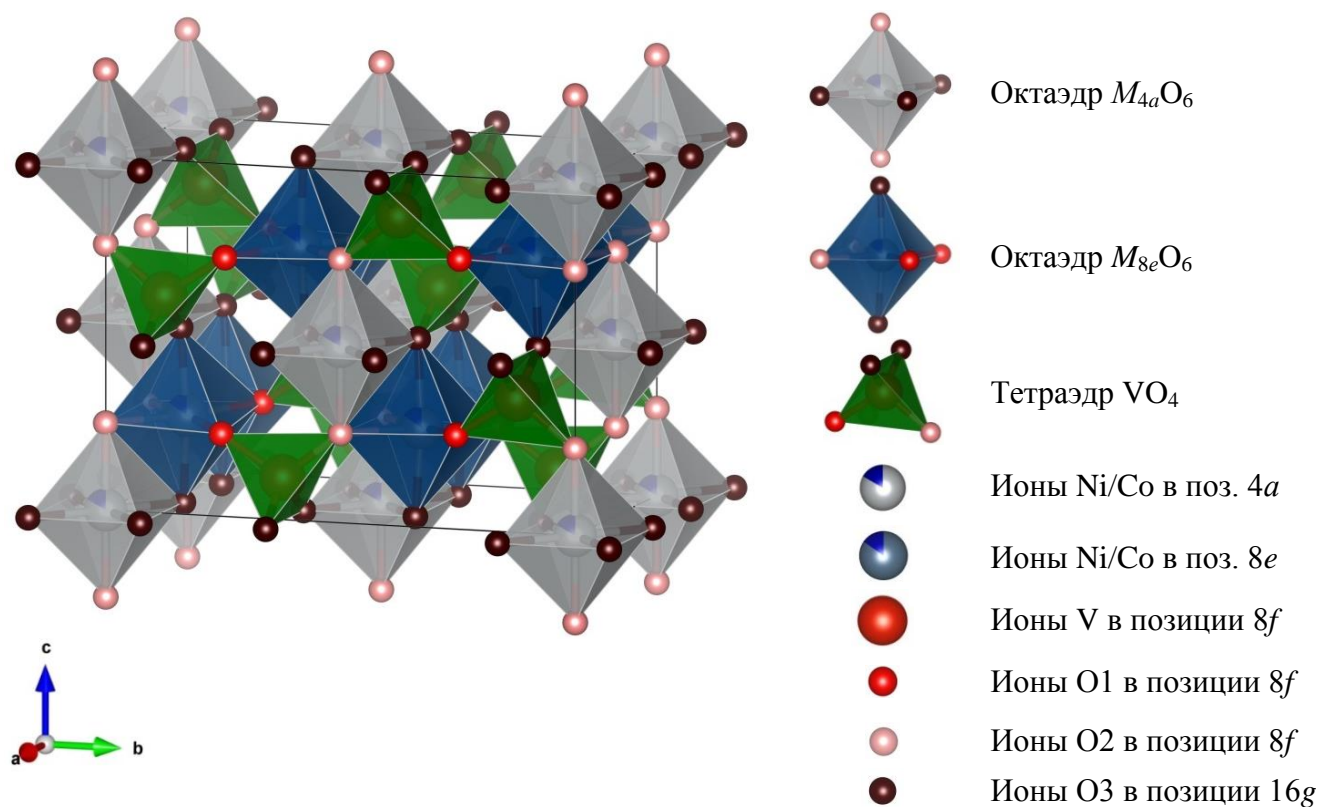


Рисунок 4.5 – Схематическое изображение  $Cmca$  элементарной ячейки полиэдрической структуры соединений  $Ni_{2.5}Co_{0.5}V_2O_8$  при  $T = 9.3$  К.

На рисунке 4.6 приведены концентрационные зависимости длин ребер элементарной ячейки соединений  $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ . Видно, что с ростом концентрации кобальта ( $x$ ) параметры ячейки немного (примерно, на  $0.02$  Å) увеличиваются. Такой характер концентрационной зависимости сохраняется и при больших значениях концентрации  $x$ . По-видимому, рост параметров решетки указывает на больший радиус ионов кобальта по сравнению с размером ионов никеля. Полученные нами значения структурных параметров хорошо согласуются с данными, имеющимися в литературе [44, 46].

Как отмечалось, выше кристаллическая структура орто-оксованадатов  $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$  характеризуется слоями  $(Ni/Co)O_6$  октаэдров, которые лежат в  $ac$ -плоскости, и разделены немагнитными тетраэдрами  $VO_4$  в направлении  $b$ . На рисунке 4.7 показана КагOME структура характерная для соединений  $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ . В отличие от идеальной КагOME решетки, содержащей плоские треугольники из спинов с антиферромагнитным взаимодействием, в  $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$  волнистые слои из ионов Ni/Co в позиции  $8e$ , образуют КагOME лестничную кристаллическую структуру относительно ионов Ni/Co в позиции  $4a$  [24, 45].

Кроме того, в отличие от обычной КагOME решетки ионы  $Ni^{2+}/Co^{2+}$  занимают две различные ( $4a$  и  $8e$ ) кристаллографические позиции. В литературе [42, 46, 122] позицию  $4a$  называют перекрестной (cross-tie), а позицию  $8e$  – вершинной (spine). Ионы  $Ni^{2+}/Co^{2+}$  в  $4a$  позиции формируют цепи вдоль оси- $a$ , которые связаны узлами  $8e$  в направлении оси- $c$  так, что формируют

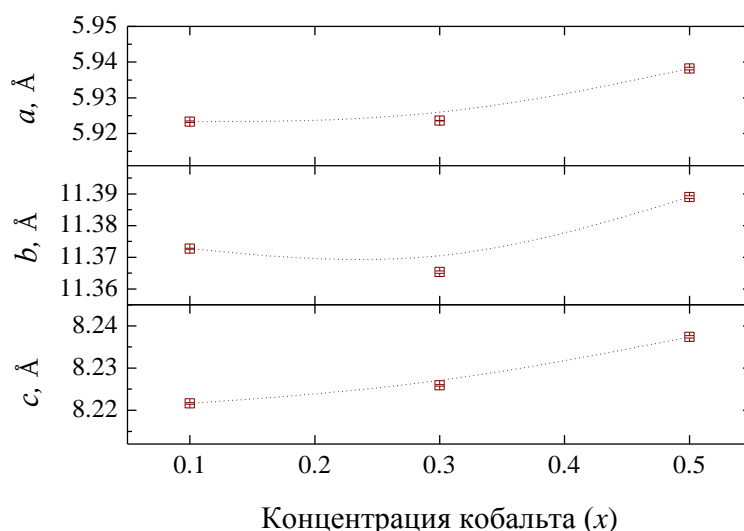


Рисунок 4.6 – Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки соединений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = (0.1; 0.3; 0.5)$  при температуре  $T \approx 10$  К (парамагнитное состояние).

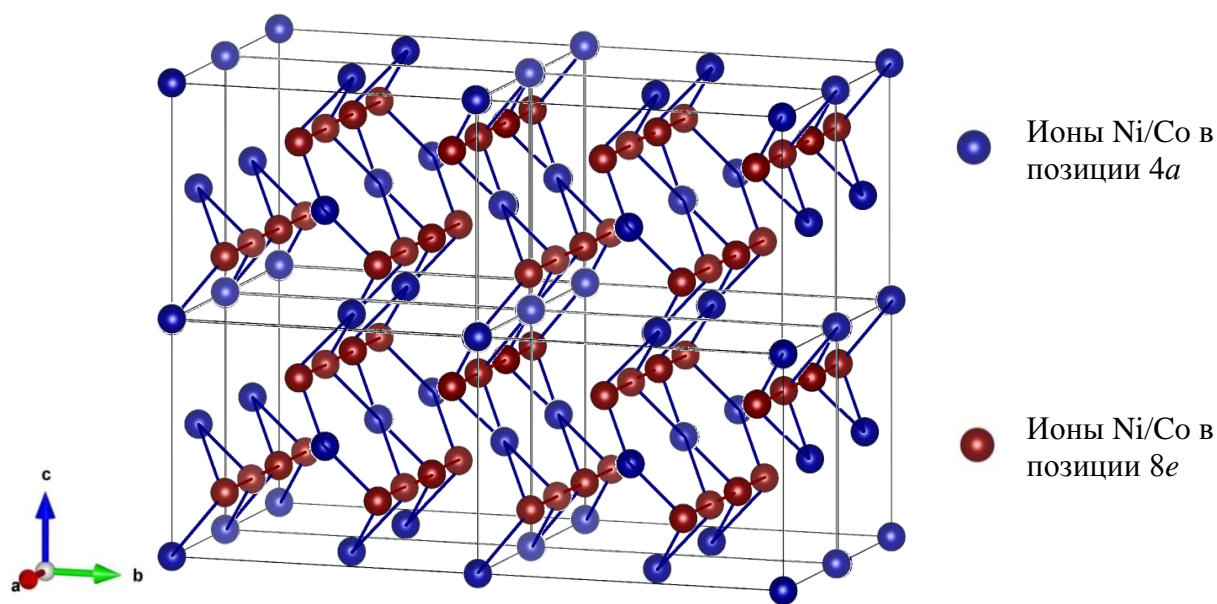


Рисунок 4.7 – КагOME кристаллическая структура в  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$ , содержащая слои из 3d-ионов Ni/Co в перекрестной позиции 4a и вершинной позиции 8e.

волнистую КагOME лестницу. Волнистые КагOME слои обуславливают неэквивалентные сверхобменные взаимодействия, а анизотропная связь в ступенчатых магнитных слоях вызывает уменьшение эффектов от геометрической фрустрации. Это приводит к существованию в  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  разнообразных магнитных фазовых переходов, зависящих от внешних параметров (температура, внешнее поле, давление и т.д.).

## 4.2. Магнитная восприимчивость соединений $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$

На рисунке 4.8a приведены температурные зависимости магнитной молярной восприимчивости  $\chi_m(T)$  для образцов  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = (0.1; 0.3; \text{и } 0.5)$ . На зависимостях  $\chi_m(T)$  имеется

излом при температурах, около, 9 К, указывающий на существование фазового перехода типа парамагнетик – дальний магнитный порядок. Так как излом не очень отчетливый (особенно, для образца с  $x = 0.1$ ), величину  $T_N$  определяли из температурных зависимостей производных  $d\chi_m/dT$  (рисунок 4.8б). Согласно [46], – максимум производной соответствует температуре Нееля. Производная имеет локальный максимум при 8.9 К для состава с  $x = 0.1$ ; 8.6 К для  $x = 0.3$ ; и 8.2 К для  $x = 0.5$ . Добавление кобальта приводит к уменьшению температуры Нееля (пунктирные стрелки на рисунке 4.8б).

Итак, температура  $T_N$  лежит в диапазоне (8.2–8.9) К для всех трех образцов, что согласуется с данными в работе [46] для составов с  $x = (0.09; \text{ и } 0.21)$ . Излом зависимости производных – соответствует МФП из высокотемпературной несоизмеримой магнитной структуры в низкотемпературную несоизмеримую, и проявляется при 6.3 К для  $x = 0.1$ ; при 5.5 К для  $x = 0.3$ ; и при 4.4 К для  $x = 0.5$ .

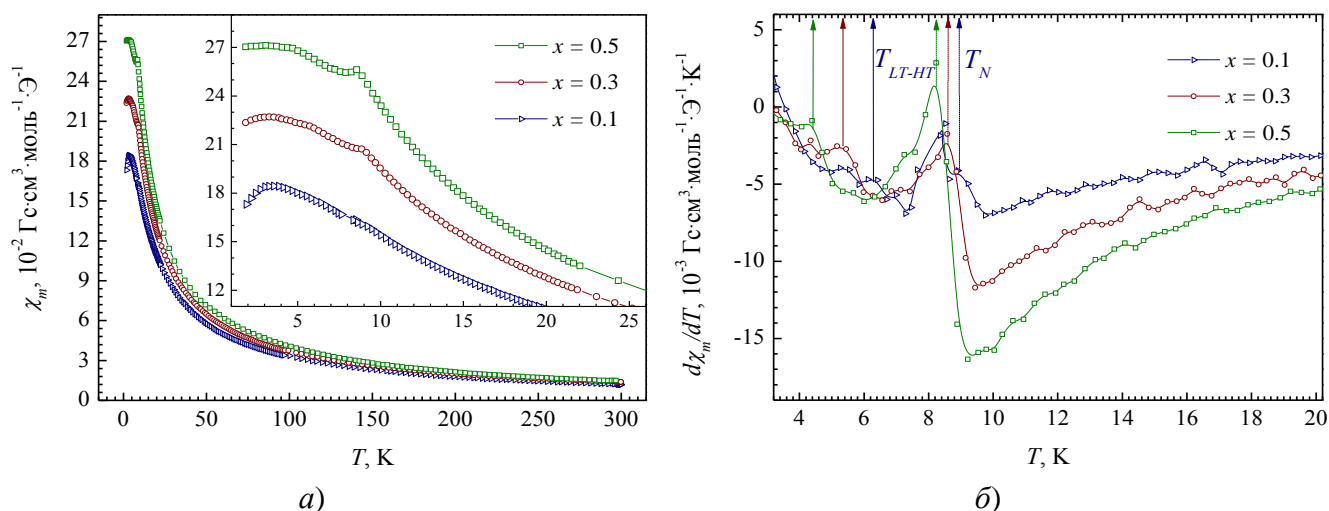


Рисунок 4.8 – (а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости (молярной) для образцов  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = (0.1; 0.3; 0.5)$ , на вставке участок зависимости при температурах ниже 26 К в увеличенном виде; (б) производные зависимостей, вблизи  $T_N$ .

Для оценки границ существования несоизмеримой магнитной структуры, из производной магнитной восприимчивости, применили критерий, описанный в [46]. Достоверность критерия была подтверждена результатами по рассеянию нейтронов для составов  $x = (0.21; \text{ и } 0.30)$  [46]. На рисунке 4.8б сплошными стрелками обозначены температуры переходов из высокотемпературной несоизмеримой фазы в низкотемпературную несоизмеримую структуру ( $T_{HT-LT}$ ). Как видно, с ростом концентрации кобальта в исследованных нами соединениях  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$ , температура  $T_{HT-LT}$  уменьшается с 6.3 К для  $x = 0.1$ ; до 5.5 К и 4.4 К для  $x = 0.3$  и  $x = 0.5$ , соответственно.

На рисунке 4.9 показаны температурные зависимости обратной восприимчивости  $1/\chi_m$  для образцов с  $x = (0.1; 0.3; \text{ и } 0.5)$ . Для анализа температурной зависимости магнитной восприимчивости в парамагнитной области мы использовали закон Кюри-Вейсса [123]:

$$\chi_p = \frac{C_p}{T - \Theta_p}, \quad (4.1)$$

для аппроксимации линейной части обратной зависимости магнитной восприимчивости, введем обозначения линейной функции  $y = a + bx$ , равные:

$$\left\{ \begin{array}{l} y = \frac{1}{\chi_p} \\ a = -\frac{\Theta_p}{C_p} \\ b = \frac{1}{C_p} \\ x = T \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} C_p = \frac{1}{b} \\ \Theta_p = -aC_p = -\frac{a}{b} \end{array} \right., \quad (4.2)$$

где  $\chi_p$  – парамагнитная восприимчивость,  $\Theta_p$  – парамагнитная температура Вейсса,  $C_p$  – константа Кюри-Вейсса. Представленные зависимости хорошо описываются соотношениями  $a$  и  $b$ . Количественные значения приведены в таблице 4.2. Экспериментальный эффективный магнитный момент  $\mu_{эфф}^{экс}$  рассчитан по формуле:

$$\mu_{эфф}^{экс} = \sqrt{\frac{C_p 3k_B}{N_A \mu_B^2}} \approx 2.84 \sqrt{C_p}, \quad (4.3)$$

где  $\mu_B = 927.4 \cdot 10^{-23}$  эрг/Гс – магнетон Бора,  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-16}$  эрг/К – константа Больцмана,  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$  – число Авогадро,  $M_r$  – молекулярная масса соединения. Теоретический эффективный магнитный момент  $\mu_{эфф}^{теор}$  соединений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  оценен по формуле (4.4), с учетом содержания ионов 3d-металла ( $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x$ ), на формульную единицу.

$$\mu_{эфф}^2[\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8] = (3-x)\mu_{эфф}^2[\text{Ni}^{2+}] + x\mu_{эфф}^2[\text{Co}^{2+}] + 2\mu_{эфф}^2[\text{V}^{5+}] + 8\mu_{эфф}^2[\text{O}^{2-}], \quad (4.4)$$

где  $\mu_{эфф}[M^{2+}]$  – эффективный магнитный момент 3d-металла рассчитан по формуле (4.5),  $\mu_{эфф}[\text{V}^{5+}] = 0$  – эффективный магнитный момент ванадия,  $\mu_{эфф}[\text{O}^{2-}] = 0.34 \mu_B$  – эффективный парамагнитный момент кислорода [124].

$$\mu_{эфф}^{теор}[M^{2+}] = 2\sqrt{S(S+1)}, \quad (4.5)$$

а  $S$  – спиновое квантовое число иона 3d-металла, равное:  $S[\text{Ni}^{2+}-3d^8] = 1$ ;  $S[\text{Co}^{2+}-3d^7] = 3/2$ . Численные значения  $\mu_{эфф}^{теор}[\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8]$  даны в таблице 4.2. Полученные данные согласуются с известными [12, 30, 46] для мультиферроика  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , в котором температура Нееля  $T_N \approx 9$  К, что согласуется с нашим заключением об понижении температуры  $T_N$  с концентрацией  $x$ .

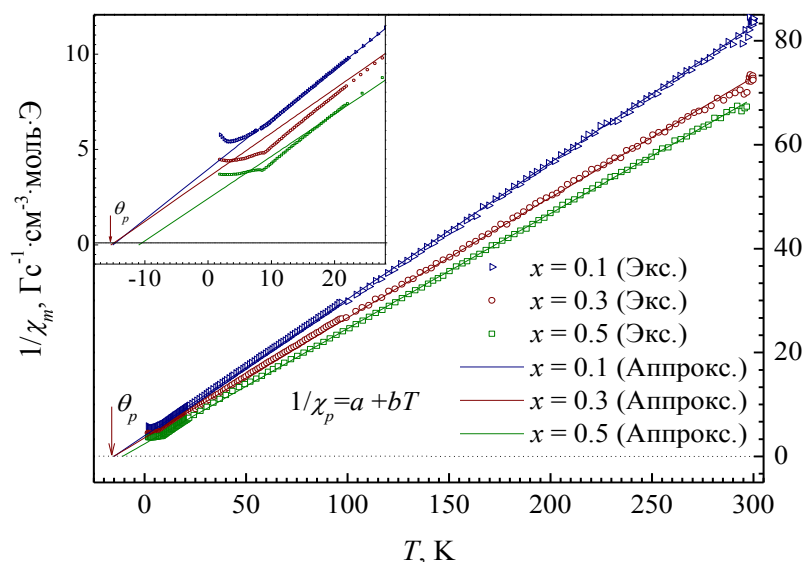


Рисунок 4.9 – Температурные зависимости обратной восприимчивости  $1/\chi_m$  соединений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = (0.1; 0.3; \text{ и } 0.5)$ . Точки – эксперимент, линия – аппроксимация парамагнитной части зависимости.

Таблица 4.2 – Рассчитанные по формулам (4.1)–(4.4) значения: константа Кюри-Вейсса –  $C_p$ ; парамагнитная температура Вейсса –  $\theta_p$ ; экспериментальный и теоритический эффективный магнитный момент на формульную единицу –  $\mu_{\text{эфф}}^{\text{экс}}$  и  $\mu_{\text{эфф}}^{\text{теор}}$ , соединений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$ .

$x$	$a$	$b$	$C_p, \text{Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{К} / \text{моль} \cdot \text{Э}$	$\theta_p, \text{К}$	$\mu_{\text{эфф}}^{\text{экс}}, \mu_B$	$\mu_{\text{эфф}}^{\text{теор}}, \mu_B$
0.1	3.98(4)	0.2631(3)	3.801(4)	-15.1(2)	5.5(1)	5.1(1)
0.3	3.56(6)	0.2314(4)	4.322(7)	-15.4(3)	5.9(1)	5.2(1)
0.5	2.44(4)	0.2216(2)	4.513(4)	-11.0(2)	6.0(1)	5.3(1)

Как видно из таблицы 4.2, парамагнитная температура Вейсса имеет отрицательное значение, что указывает на доминирование антиферромагнитных обменных взаимодействий в образцах  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$ , относительно недопированного соединения  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , обладающего температурой  $\theta_p \approx -30 \text{ К}$  [125]. Полученные нами значения  $\theta_p$  имеют тенденцию к росту. Результат не противоречит общей тенденции, для состава  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , температура  $\theta_p = +14 \text{ К}$  [125] – парамагнитная температура Вейсса положительная, что указывает на доминирование ферромагнитных обменных взаимодействий.

Константа Кюри-Вейсса соединений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  возрастает на 19 %, при увеличении концентрации ( $x$ ) от 0.1 до 0.5. Эффективный магнитный момент соединений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  увеличивается с ростом концентрации кобальта, что связано с большей величиной вклада эффективного магнитного момента кобальта  $\mu_{\text{эфф}}^{\text{теор}}[\text{Co}^{2+}] = 3.87 \mu_B$ , чем у никеля  $\mu_{\text{эфф}}^{\text{теор}}[\text{Ni}^{2+}] = 2.83 \mu_B$ . Произведенная оценка эффективного магнитного момента, рассчитанная из экспериментальных данных, дает несколько большие значения, чем из теоритических соображений. Это может быть



связано с принятыми, при расчете экспериментального эффективного магнитного момента соединений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$ , допущениями – пренебрежением парамагнитного момента ванадия.

### 4.3. Магнитоупорядоченное состояние $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$

На рисунке 4.10 показаны начальные участки нейтронограмм образца  $\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_8$ , полученные при температурах  $T = 2.9$  К и 9.4 К. Видно, что нейтронограмма при 2.9 К содержит все рефлексы, которые присутствуют и на нейтронограмме при 9.4 К. Кроме того, на нейтронограмме при 2.9 К, имеются дополнительные отражения, характерные для несоизмеримой магнитной структуры, например, пара магнитных спутников около рефлекса (111).

На рисунке 4.11 приведены начальные участки нейтронограмм составов с  $x = (0.3; \text{ и } 0.5)$ ,

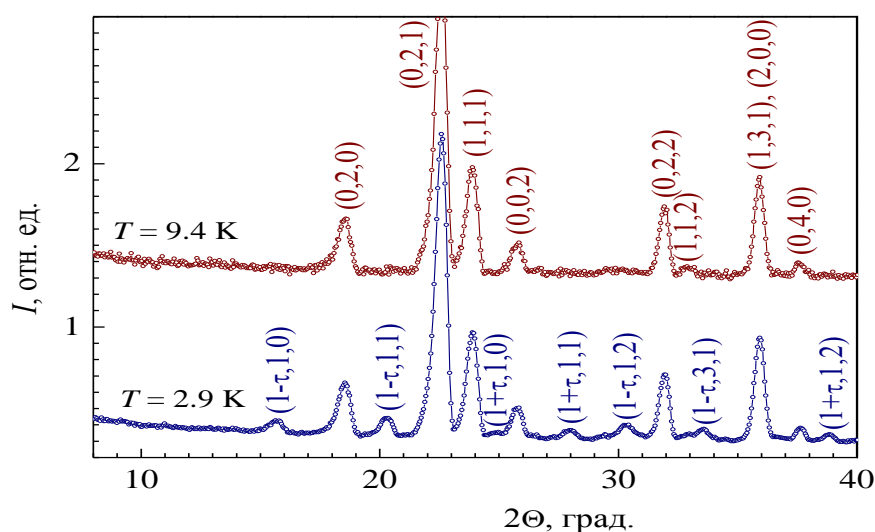


Рисунок 4.10 – Начальные участки экспериментальных нейтронограмм  $\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_8$  при температурах  $T = 2.9$  К и 9.4 К, в скобках приведены индексы ядерных (сверху) и магнитных (снизу) Брэгговских рефлексов. Нейтронограммы получены при  $\lambda = 1.835$  Å.

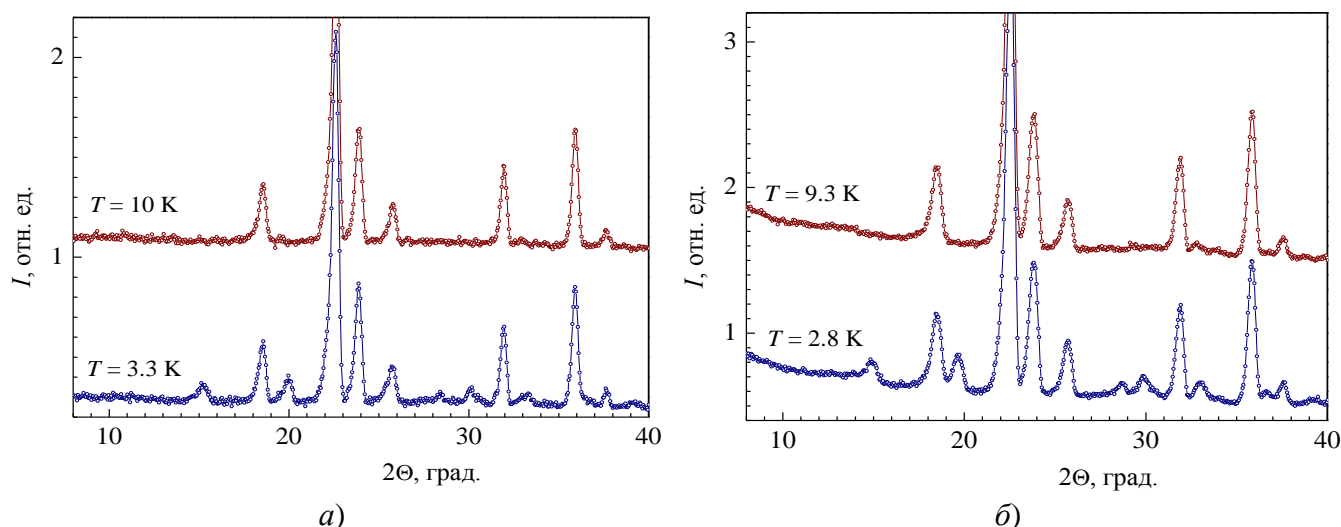


Рисунок 4.11 – (а) Начальные участки экспериментальных нейтронограмм  $\text{Ni}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_8$  при  $T = 3.3$  К и 10 К; (б) –  $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$  при  $T = 2.8$  К и 9.3 К. Нейтронограммы получены при  $\lambda = 1.835$  Å.

полученные, соответственно, при 3.3 К; и 2.8 К. Сравнение этих дифрактограмм с полученными при 10 К и 9.3 К, показывает, что низкотемпературные дифрактограммы содержит дополнительные рефлексы и, примерно, на тех же углах, что и в случае образца с  $x = 0.1$ . Наблюдаемая система рефлексов индицируется, считая, что магнитная структура каждого из образцов описывается с помощью волнового вектора равного  $\mathbf{k} = 2\pi/a(\delta, 0, 0)$ , где  $\delta = 0.286(1)$ ;  $0.315(1)$ ; и  $0.337(1)$  при концентрации  $x = (0.1; 0.3; \text{ и } 0.5)$ , соответственно. Подробное описание магнитных структур будет приведено ниже.

### 4.3.1 Симметричный анализ магнитных структур

Чтобы получить модели всех магнитных структур, которые могут реализоваться в исследуемых образцах, был проведен симметричный анализ для вектора  $\mathbf{k} = 2\pi/a(\delta, 0, 0)$ . Базисные функции неприводимых представлений пространственной группы  $Cmca$  для позиции  $4a$  даны в таблице 4.3 и для узлов  $8e$  в таблице 4.4.

Таблица 4.3 – Базисные функции неприводимых представлений пространственной группы  $Cmca$ , позиция  $4a$ , волновой вектор  $\mathbf{k} = 2\pi/a(\delta, 0, 0)$ .

Представление	Атомы, позиция $4a$	
	0, 0, 0 0.5, 0.5, 0	0.5, 0, 0.5 0, 0.5, 0.5
$\Gamma_1$	(1, 0, 0)	(-1, 0, 0)
$\Gamma_2$	(1, 0, 0)	(1, 0, 0)
$\Gamma_3$	(0, 1, 0); (0, 0, 1)	(0, 1, 0); (0, 0, -1)
$\Gamma_4$	(0, 1, 0); (0, 0, 1)	(0, -1, 0); (0, 0, 1)

Таблица 4.4 – Базисные функции неприводимых представлений пространственной группы  $Cmca$ , позиция  $8e$ , волновой вектор  $\mathbf{k} = 0$ ;  $\mathbf{u} = 0.42i$ ;  $\mathbf{v} = 0.74i$ .

Представление	Атомы, позиция $8e$			
	0.25, 0.13, 0.25 0.25, 0.37, 0.75	0.25, 0.87, 0.75 0.25, 0.63, 0.25	0.75, 0.87, 0.75 0.75, 0.63, 0.25	0.75, 0.13, 0.25 0.75, 0.63, 0.25
$\Gamma_1$	(0.51, 0, 0) (0, 1.49, 0) (0, 0, 0.51)	(0.51, 0, 0) (0, -1.49, 0) (0, 0, -0.51)	(1.25- $u$ , 0, 0) (0, 0.75+ $u$ , 0) (0, 0, 1.25- $u$ )	(1.25- $u$ , 0, 0) (0, -0.75- $u$ , 0) (0, 0, -1.25+ $u$ )
$\Gamma'_1$	(0.87, 0, 0) (0, -0.87, 0) (0, 0, 0.87)	(0.87, 0, 0) (0, 0.87, 0) (0, 0, -0.87)	(0.45- $v$ , 0, 0) (0, -0.45+ $v$ , 0) (0, 0, 0.45- $v$ )	(0.45- $v$ , 0, 0) (0, 0.45- $v$ , 0) (0, 0, -0.45+ $v$ )
$\Gamma_2$	(0.51, 0, 0) (0, 1.49, 0) (0, 0, 0.51)	(0.51, 0, 0) (0, -1.49, 0) (0, 0, -0.51)	(-1.25+ $u$ , 0, 0) (0, -0.75- $u$ , 0) (0, 0, -1.25+ $u$ )	(-1.25+ $u$ , 0, 0) (0, 0.75+ $u$ , 0) (0, 0, 1.25- $u$ )
$\Gamma_2$	(0.87, 0, 0) (0, -0.87, 0) (0, 0, 0.87)	(0.87, 0, 0) (0, 0.87, 0) (0, 0, -0.87)	(-0.45+ $v$ , 0, 0) (0, 0.45- $v$ , 0) (0, 0, -0.45+ $v$ )	(-0.45+ $v$ , 0, 0) (0, -0.45+ $v$ , 0) (0, 0, 0.45- $v$ )
$\Gamma_3$	(0.51, 0, 0) (0, 1.49, 0) (0, 0, 0.51)	(-0.51, 0, 0) (0, 1.49, 0) (0, 0, 0.51)	(1.25- $u$ , 0, 0) (0, 0.75+ $u$ , 0) (0, 0, 1.25- $u$ )	(-1.25+ $u$ , 0, 0) (0, 0.75+ $u$ , 0) (0, 0, 1.25- $u$ )

Представление	Атомы, позиция $8e$			
$\Gamma'_3$	(0.87, 0, 0)	(-0.87, 0, 0)	(0.45- $\nu$ , 0, 0)	(-0.45+ $\nu$ , 0, 0)
	(0, -0.87, 0)	(0, -0.87, 0)	(0, -0.45+ $\nu$ , 0)	(0, -0.45+ $\nu$ , 0)
	(0, 0, 0.87)	(0, 0, 0.87)	(0, (0, 0.45- $\nu$ )	(0, 0, 0.45- $\nu$ )
$\Gamma_4$	(0.51, 0, 0)	(-0.51, 0, 0)	(-1.25+ $u$ , 0, 0)	(1.25- $u$ , 0, 0)
	(0, 1.49, 0)	(0, 1.49, 0)	(0, -0.75- $u$ , 0)	(0, -0.75- $u$ , 0)
	(0, 0, 0.51)	(0, 0, 0.51)	(0, 0, -1.25- $u$ )	(0, 0, -1.25- $u$ )
$\Gamma'_4$	(0.87, 0, 0)	(-0.87, 0, 0)	(-0.45+ $\nu$ , 0, 0)	(0.45- $\nu$ , 0, 0)
	(0, -0.87, 0)	(0, -0.87, 0)	(0, 0.45- $\nu$ , 0)	(0, 0.45- $\nu$ , 0)
	(0, 0, 0.87)	(0, 0, 0.87)	(0, 0, -0.45+ $\nu$ )	(0, 0, -0.45+ $\nu$ )

#### 4.3.2 Высокотемпературная магнитная структура (НТ<sub>IC</sub>-фаза)

Используя базисные функции таблиц 4.3 и 4.4, мы получили полный набор магнитных структур, которые могут реализоваться в соединениях  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$ . Для каждой модели магнитной структуры были рассчитаны дифрактограммы и проведено их сравнение с экспериментальными нейтронограммами. Из сравнения мы установили, что наилучшее согласие между расчетными и экспериментальными нейтронограммами (см. рисунки 4.12 и 4.13) достигается если считать, что при  $T > T_{\text{HT-LT}}$  магнитная структура образцов с  $x = 0.1$ ; и 0.5 описывается базисными функциями неприводимого представления  $\Gamma_4$ . Значения структурных параметров соединения  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  при температуре, около, 7 К приведены в таблице 4.5.

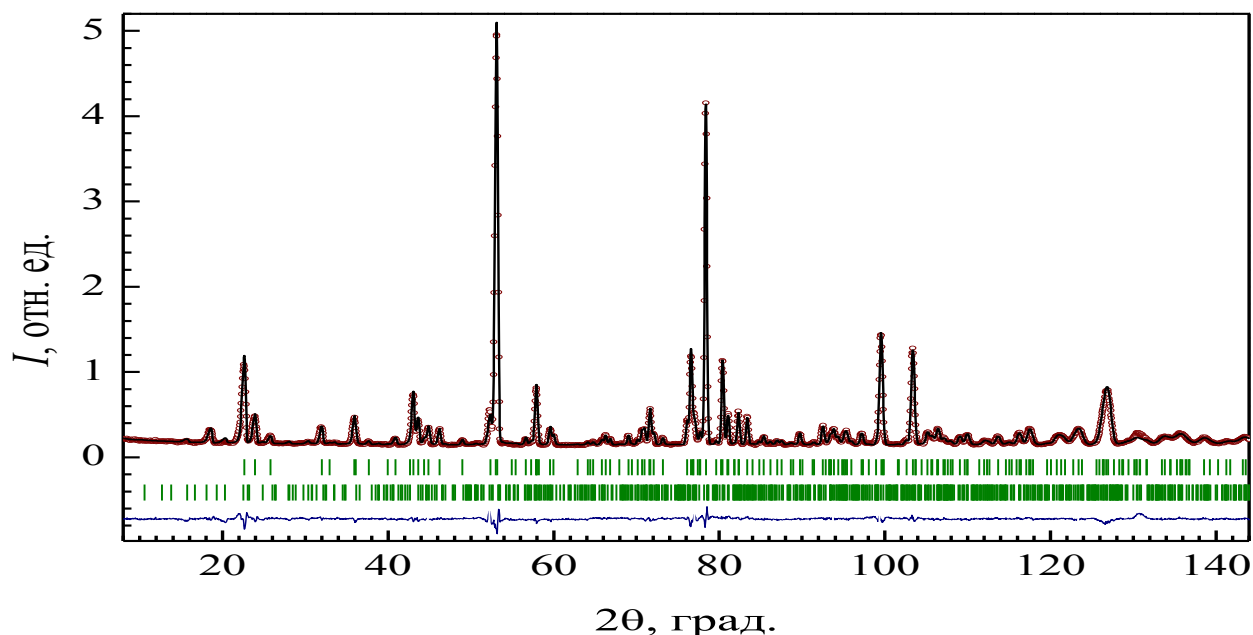


Рисунок 4.12 – Экспериментальная (точки), расчетная (линия) нейтронограммы и разность между ними (линия внизу) для образца  $\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_8$ , штрихи показывают угловые положения ядерных (верхний ряд) и магнитных (нижний) рефлексов. Нейтронограмма получена при  $T = 7.3$  К,  $\lambda = 1.835$  Å.

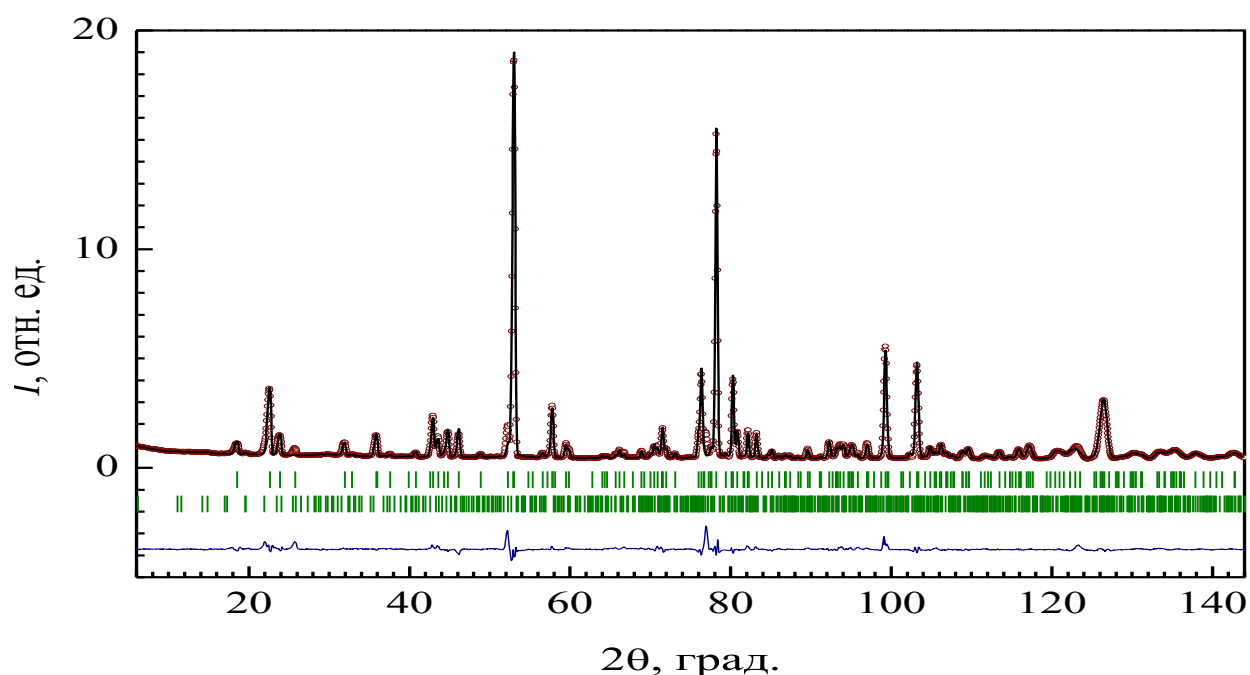


Рисунок 4.13 – Экспериментальная (точки), расчетная (линия) нейтронограммы и разность между ними (линия внизу) для образца  $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$ , штрихи показывают угловые положения ядерных (верхний ряд) и магнитных (нижний) рефлексов. Нейтронограмма получена при  $T = 7.2 \text{ K}$ ,  $\lambda = 1.835 \text{ \AA}$ .

Таблица 4.5 – Параметры кристаллической структуры соединений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = (0.1; 0.5)$  при температуре  $T \approx 7 \text{ K}$ :  $x$ ,  $y$ , и  $z$  – координатные параметры;  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , и  $V$  – параметры и объем элементарной ячейки; факторы расхождимости экспериментальной и расчетной нейтронограммы:  $R_f$  – профильный,  $R_{Br}$  – Брэгговский и  $R_{mag}$  – магнитный.

Параметр $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$			Концентрация, $x$	
			0.1	0.5
$T, \text{ K}$			7.3	7.2
$\text{Ni/Co,}$	$8e,$	$y$	0.1304(2)	0.1299(2)
$\text{O1,}$	$8f,$	$y$	0.2479(3)	0.2469(4)
		$z$	0.2297(4)	0.2303(5)
$\text{O2,}$	$8f,$	$y$	0.0011(3)	0.0004(4)
		$z$	0.2439(3)	0.2462(4)
$\text{O3,}$	$16g,$	$x$	0.2664(3)	0.2666(3)
		$y$	0.1191(2)	0.1190(2)
		$z$	0.0006(1)	0.0000(2)
$a, \text{ \AA}$			5.9232(1)	5.9381(1)
$b, \text{ \AA}$			11.3722(3)	11.3863(3)
$c, \text{ \AA}$			8.2262(2)	8.2370(2)
$V, \text{ \AA}^3$			554.12(2)	556.92(2)
$R_{Br}, \%$			6.4	6.7
$R_f, \%$			7.2	5.3

В этом случае, например, при 7.3 K в образцах с  $x = 0.1$ ; и 0.5 магнитные моменты ионов Ni/Co упорядочены антиферромагнитно в обеих позициях. При этом моменты в позициях (0.25,

0.13, 0.25), (0.75, 0.87, 0.75), (0.75, 0.63, 0.25), (0.25, 0.37, 0.75) и моменты в узлах (0.25, 0.87, 0.75), (0.75, 0.13, 0.25), (0.75, 0.37, 0.75), (0.25, 0.63, 0.25) имеют антипараллельные компоненты вдоль оси-*a*. Соответствующие проекции магнитных моментов в позициях 4*a* и 8*e* приведены в таблице 4.6. Характеристики магнитной структуры даны в таблице 4.7. Как видно из таблицы 4.7 период спиновой волны сокращается с ростом концентрации *x*.

Таблица 4.6 – Магнитная структура соединений  $\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_8$  и  $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$ , при температурах 7.3 К и 7.2 К, соответственно (компоненты магнитных моментов ионов Ni/Co в позициях 4*a* и 8*e*).

Соединение	<i>T</i> , К	Позиция	$\mu^{\text{Г4}}, \mu_{\text{Б}}$
$\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_8$	7.3	4 <i>a</i>	(0, 0.1(2), -0.2(2))
		8 <i>e</i>	(1.46(8), 0.2(3), 0.1(2))
$\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$	7.2	4 <i>a</i>	(0, -0.1(3), 0.1(2))
		8 <i>e</i>	(1.3(1), 0.1(2), 0.35(8))

Таблица 4.7 – Характеристики магнитной структуры (по типу спиновая волна), в зависимости от концентрации ионов кобальта при температуре ~7 К: величина компоненты волнового вектора ( $\delta$ ), обратная величина (период повторения структуры в единицах ячейки), период спиновой волны в абсолютных единицах ( $\lambda$ ).

Соединение	<i>T</i> , К	<i>a</i> , Å	$\delta$ , ед. обр. реш.	$\delta^{-1}$ , ед. реш.	$\lambda$ , Å
$\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_8$	7.3	5.9232(1)	0.288(2)	3.5	20.6(1)
$\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$	7.2	5.9381(1)	0.348(4)	2.9	17.1(2)

В пределах погрешности наших измерений магнитные моменты ионов Ni/Co в позиции 4*a* фрустрированы, т.е. полностью скомпенсированы, как в недопированном образце [24]. Исчезновение магнитных моментов позиции 4*a* является следствием конкурирующих взаимодействий в КагOME кристаллической структуре образцов  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  [24]. Исчезновение магнитных моментов в позиции 4*a*, может быть, также связано: с возникновением случайных магнитных полей, при замещении, ионов никеля на кобальт; с нестатистическим распределением ионов кобальта между позициями 4*a* и 8*e*; из-за ближайшего окружения 3*d*-ионами вершинной позиции 8*e* с антиферромагнитным упорядочением спинов.

Учитывая, что компоненты  $\mu_{8e}$  вдоль оси-*b* и -*c* малы, магнитную структуру в высокотемпературной несоизмеримой фазе образцов с *x* = 0.1 и 0.5 можно представить, как продольную спиновую волну, направленную вдоль вектора  $\mathbf{k} = 2\pi/a(\delta, 0, 0)$ , где  $\delta = 0.288(2)$  и 0.348(3) при концентрации *x* = 0.1, и *x* = 0.5, соответственно. На рисунке 4.14 показаны схематические представления магнитных структур НТ<sub>IC</sub>-фазы при условии, что *b*- и *c*-компоненты магнитного момента в позиции 8*e* равны нулю.

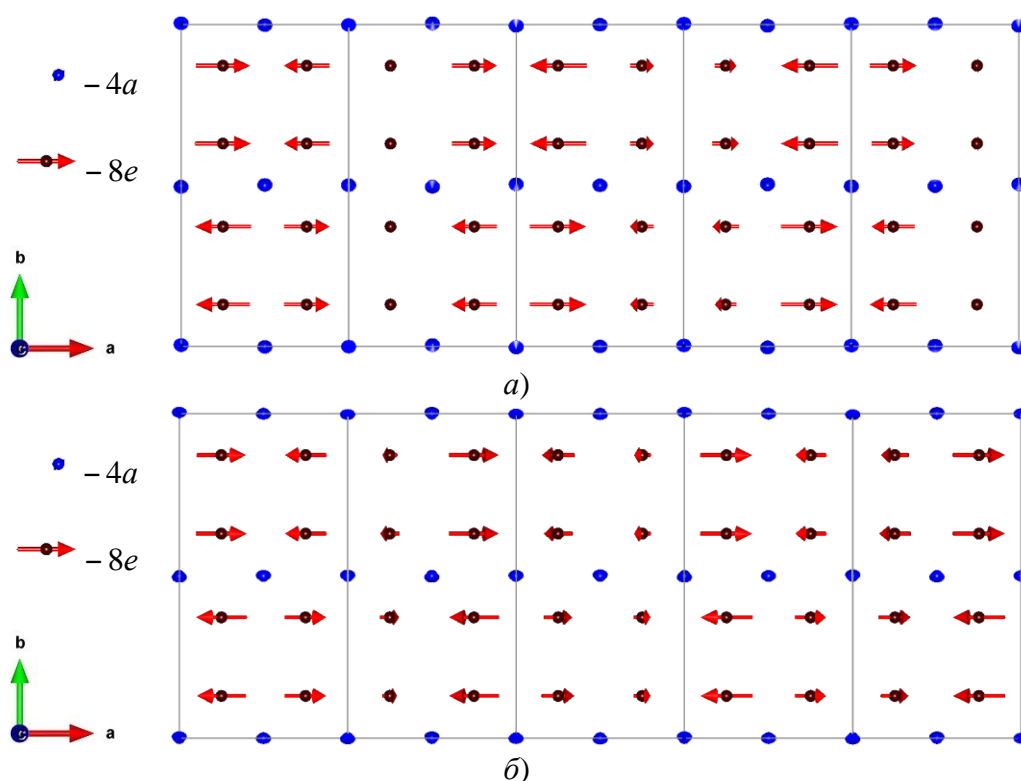


Рисунок 4.14 – Схематическое изображение НТ<sub>IC</sub> магнитной структуры (по типу спиновая волна), с волновым вектором  $k = 2\pi/a(\delta, 0, 0)$  при  $T \approx 7\text{K}$  соединений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$ : (а)  $x = 0.1$ ,  $\delta = 0.288(2)$ ; (б)  $x = 0.5$ ,  $\delta = 0.348(4)$ .

### 4.3.3 Низкотемпературная магнитная структура (LT<sub>IC</sub>-фаза)

На рисунках 4.15–4.17 показаны экспериментальные и расчетные нейтронограммы соединений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = (0.1; 0.3; \text{ и } 0.5)$ , при  $\sim 3\text{ K}$ , когда образцы находятся в магнитоупорядо-

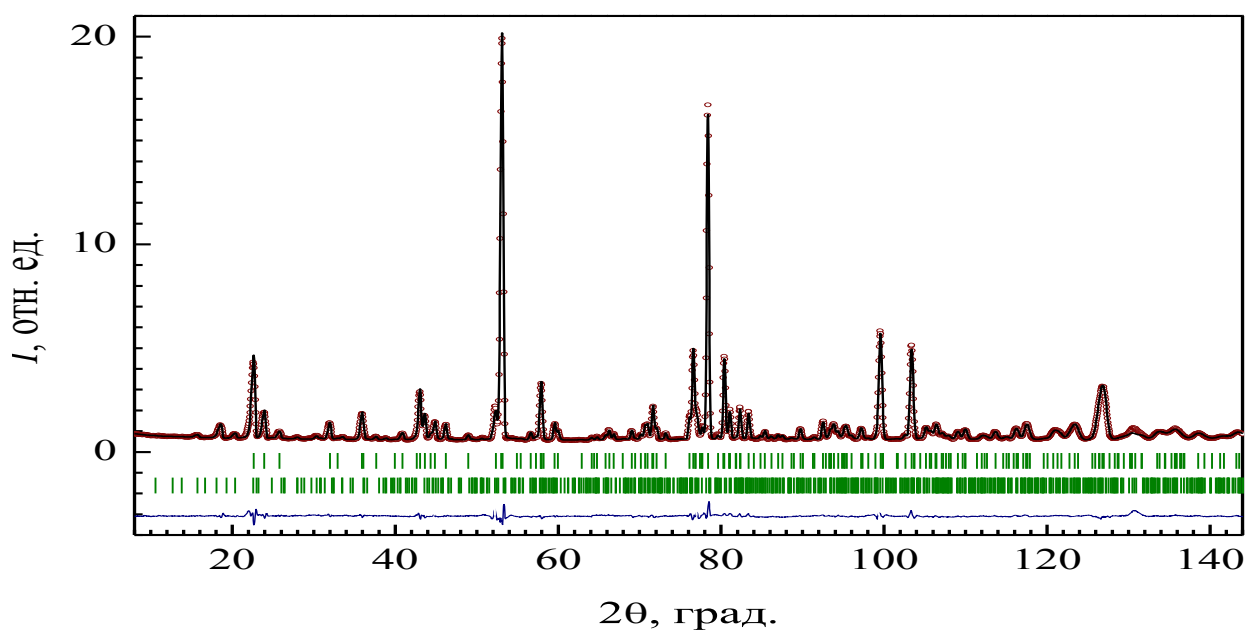


Рисунок 4.15 – Экспериментальная (точки), расчетная (линия) нейтронограммы и разность между ними (линия внизу) образца  $\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_8$ , штрихи показывают угловые положения ядерных (верхний ряд) и магнитных (нижний) рефлексов. Нейтронограмма получена при  $T = 2.9\text{ K}$ ,  $\lambda = 1.835\text{ \AA}$ .

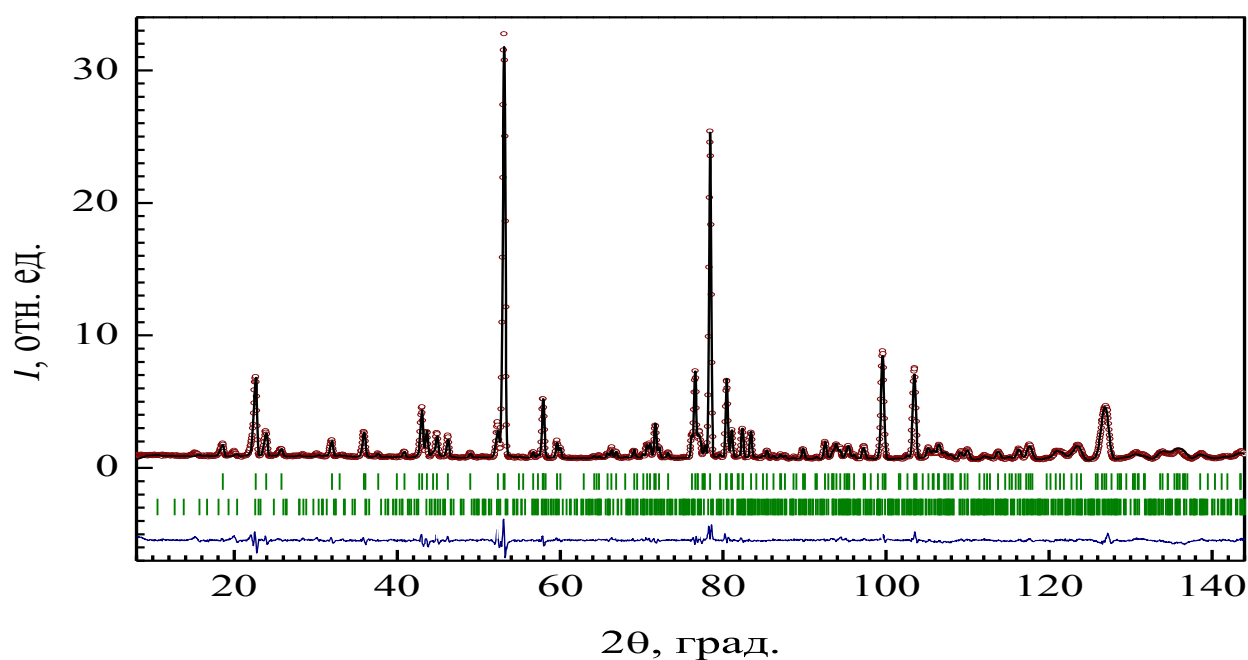


Рисунок 4.16 – Экспериментальная (точки), расчетная (линия) нейтронограммы и разность между ними (линия внизу) образца  $\text{Ni}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_8$ , штрихи показывают угловые положения ядерных (верхний ряд) и магнитных (нижний) рефлексов. Нейтронограмма получена при  $T = 3.3 \text{ K}$ ,  $\lambda = 1.835 \text{ \AA}$ .

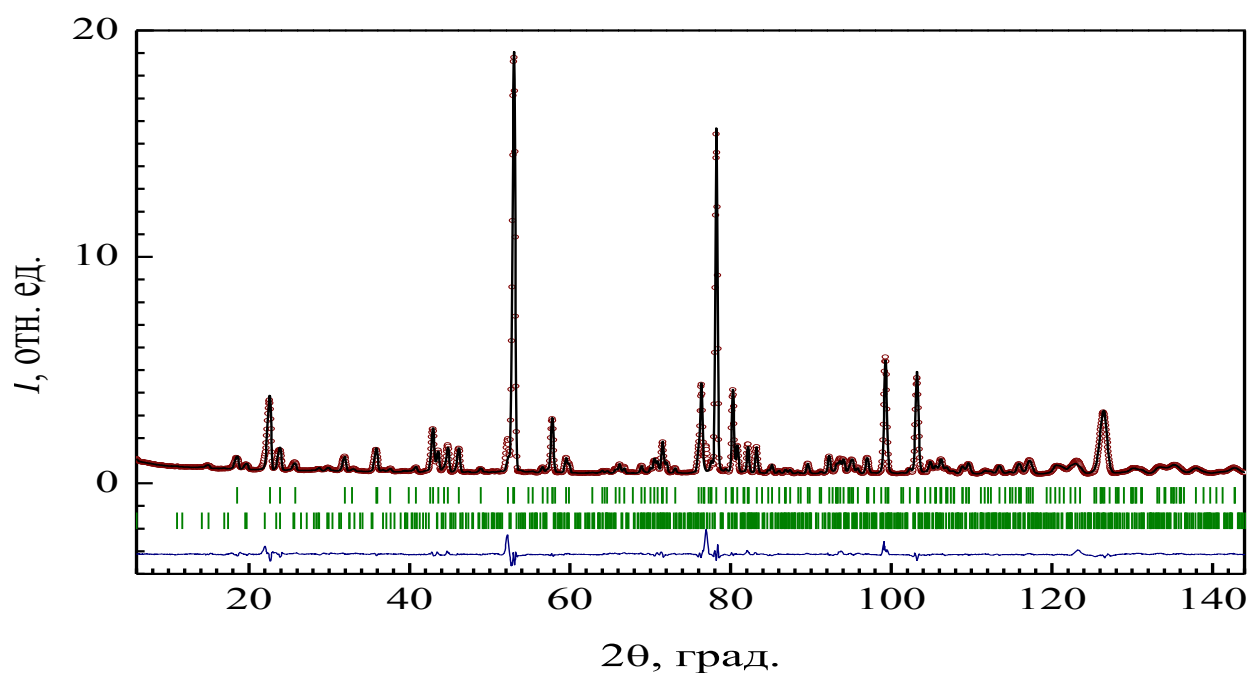


Рисунок 4.17 – Экспериментальная (точки), расчетная (линия) нейтронограммы и разность между ними (линия внизу) образца  $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$ , штрихи показывают угловые положения ядерных (верхний ряд) и магнитных (нижний) рефлексов. Нейтронограмма получена при  $T = 2.8 \text{ K}$ ,  $\lambda = 1.835 \text{ \AA}$ .

ченном состоянии. Используя разные варианты смешивания базисных функций неприводимых представлений  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_4$ , и сравнивая расчетные нейтронограммы с экспериментальной, по-

лучили, что магнитная структура мультиферроиков  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = (0.1; 0.3; \text{ и } 0.5)$ , при температуре 3 К, описывается базисными функциями неприводимых представлений  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_4$ .

При этом антиферромагнитный порядок, описываемый представлением  $\Gamma_1$ , соответствует следующему устройству спинов: в позиции  $4a$  спины ионов Ni/Co с координатами  $(0, 0, 0)$  и  $(0.5, 0.5, 0)$  имеют компоненту вдоль оси- $a$ , антипараллельную компоненте спинов с координатами  $(0.5, 0, 0.5)$  и  $(0, 0.5, 0.5)$ . Спины в позиции  $8e$  ориентированы так, что проекции на ось- $a$  и ось- $b$  магнитных моментов с координатами  $(0.25, 0.13, 0.25)$ ,  $(0.75, 0.87, 0.75)$ ,  $(0.75, 0.63, 0.25)$ ,  $(0.25, 0.37, 0.75)$  и с координатами  $(0.25, 0.87, 0.75)$ ,  $(0.75, 0.13, 0.25)$ ,  $(0.75, 0.37, 0.75)$ ,  $(0.25, 0.63, 0.25)$  антипараллельны между собой, что согласуется с моделью магнитной структуры, предложенной в [46].

Значения структурных параметров образцов  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = 0.1; 0.3; \text{ и } 0.5$  при температуре, около, 3 К: координаты, длины ребер элементарной ячейки, температурный фактор и факторы расходимости экспериментальной и расчетной дифрактограммы приведены в таблице 4.8. Коэффициенты заполнения ионами Ni и Co позиций  $4a$  и  $8e$  не варьировались; они принимались равными значениям в парамагнитном состоянии распределенными по позициям  $4a$  и  $8e$  не статистически (количественные оценки приведены выше). Полученные нами результаты хорошо согласуются с литературными данными [44, 46] о кристаллической и магнитной структуре орто-оксованадатов  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$ .

Величины магнитных моментов ионов Ni/Co в позициях  $4a$  и  $8e$  соединений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  при температуре  $\sim 3$  К приведены в таблице 4.9. Низкие значения моментов в позиции  $4a$  могут быть обусловлены нестатистическим характером распределения ионов кобальта и никеля, что приводит к возникновению хаотически ориентированных случайных полей. Эти поля подавляют регулярные моды, связанные с представлениями  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_4$ , в итоге, в допированном кобальтом образце лишь ионы в позиции  $8e$  имеют моменты близкие по величине моментам в недопированном образце. Также, в пределах погрешности наших измерений можно считать, что магнитные моменты ионов Ni/Co в позиции  $4a$  полностью скомпенсированы, как в недопированном образце [24].

Учитывая, что компонента  $\mu_{8e}$  вдоль оси- $c$  мала, магнитную структуру в низкотемпературной несоизмеримой фазе можно представить, как спиновую циклоиду с вращением спинов в плоскости- $xu$ , направленную вдоль оси- $a$ , с волновым вектором  $k = 2\pi/a(\delta, 0, 0)$ , где  $\delta = 0.286(1); 0.315(1); \text{ и } 0.337(1)$  при концентрации  $x = 0.1; 0.3; \text{ и } 0.5$ , соответственно. При увеличении концентрации кобальта от  $x = 0.1$  до  $x = 0.5$ , период циклоиды сокращается на  $3.1 \text{ \AA}$  (см. таблицу 4.10).



Таблица 4.8 – Параметры кристаллической структуры соединений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  при температуре  $T \approx 3$  К:  $x$ ,  $y$ , и  $z$  – координатные параметры;  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , и  $V$  – параметры и объем элементарной ячейки; факторы расхожимости экспериментальной и расчетной дифрактограммы:  $R_f$  – профильный,  $R_{Br}$  – Брэгговский.

Параметр $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$			Концентрация, $x$		
			0.1	0.3	0.5
$T$ , К			2.9	3.3	2.8
Ni/Co,	$8e$ ,	$y$	0.1301(2)	0.1301(2)	0.1298(2)
O1,	$8f$ ,	$y$	0.2484(3)	0.2485(3)	0.2471(4)
		$z$	0.2302(3)	0.2304(3)	0.2303(4)
O2,	$8f$ ,	$y$	0.0012(3)	0.0009(3)	0.0000(4)
		$z$	0.2440(3)	0.2438(3)	0.2464(4)
O3,	$16g$ ,	$x$	0.2668(2)	0.2667(4)	0.2669(3)
		$y$	0.1191(1)	0.1191(2)	0.1187(2)
		$z$	0.0003(1)	0.0001(2)	-0.0001(2)
$a$ , Å			5.9232(1)	5.9243(2)	5.9381(1)
$b$ , Å			11.3723(2)	11.3669(2)	11.3863(3)
$c$ , Å			8.2257(2)	8.2206(2)	8.2364(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>			554.08(2)	553.58(3)	556.88(2)
$R_{Br}$ , %			5.7	7.8	5.7
$R_f$ , %			7.0	6.3	4.6

Таблица 4.9 – Магнитная структура соединений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = (0.1; 0.3; \text{ и } 0.5)$  при температуре  $\sim 3$  К (компоненты магнитных моментов ионов Ni/Co в позициях  $4a$  и  $8e$ ).

Соединение	$T$ , К	Позиция	$\mu^{\text{Г1}}, \mu_B$	$\mu^{\text{Г4}}, \mu_B$
$\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_8$	2.9	$4a$	(-0.1(3), 0, 0.1(2))	(0, -0.1(3), -0.1(2))
		$8e$	(0.1(2), 1.1(2), 0.2(2))	(2.0(2), 0.1(3), -0.1(2))
$\text{Ni}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_8$	3.3	$4a$	(-0.2(3), 0, 0)	(0, -0.1(3), -0.1(2))
		$8e$	(0.2(2), 1.4(2), 0)	(1.8(2), 0.2(3), -0.2(2))
$\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$	2.8	$4a$	(-0.1(3), 0, 0)	(0, -0.1(3), 0.2(2))
		$8e$	(0.1(2), 1.3(1), 0)	(1.8(1), 0.1(2), -0.5(1))

#### 4.3.4 Обменное взаимодействие в $\text{LT}_{\text{IC}}$ -фазе

Как отмечалось выше, недопированный образец  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  имеет соизмеримую антиферромагнитную структуру при температурах ниже  $T_{\text{com}} = 3.9$  К. Согласно нашим данным образцы с концентрациями  $x = 0.1$ ; и  $0.5$  имеют несоизмеримую магнитную структуру, по крайней мере, до температуры 2.8 К. Следовательно, при малых концентрациях  $x$  частичное замещение ионов никеля ионами кобальта стабилизирует  $\text{LH}_{\text{IC}}$ -фазу с модулированной магнитной структурой. Согласно [12, 46], величина волнового вектора в модулированной фазе определяется конкуренцией между обменными взаимодействиями  $J_1$  и  $J_2$  (см. рисунок 4.18 – модель взаимодействий [24]), относящихся к ионам никеля/кобальта в позиции  $8e$ :

$$\cos[(1-\delta)\pi] \approx -J_1/4J_2, \quad (4.6)$$

где  $\delta$  – компонента волнового вектора магнитной структуры,  $J_1$  и  $J_2$  – обменные интегралы продольных связей между ближайшими и следующими за ближайшими ионами Ni/Co в позиции

8e, соответственно. Эта простая модель изотропных обменных взаимодействий, указывает на фрустрацию узлов поперечной связи между перекрестной позицией 4a и вершинной 8e. Так как в позиции 8e узлы s1 и s2 имеют противоположные спины, среднее поле на узле в позиции 4a равно нулю. Узлы s3 и s4 имеют противоположные спины, которые не показаны, потому что их значения относительно s1 и s2 различны для разных магнитных фаз [24].

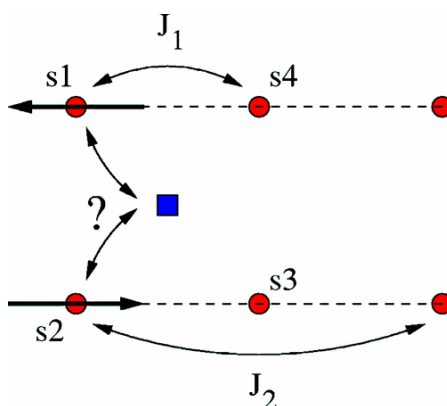


Рисунок 4.18 – Простая модель изотропных обменных взаимодействий, квадрат позиция 4a и кружки – позиция 8e [24].

В недопированном образце при  $T \leq 6$  К величина  $\delta = 0.274$  [24]. Тогда для отношения обменных параметров получаем, что:

$$J_2/J_1 = \frac{-1}{4 \cos[(1-\delta)\pi]}, \quad (4.7)$$

и  $J_2/J_1 = 0.38$ . Применим соотношение (4.7), чтобы проанализировать влияние допирования кобальта на устойчивость низкотемпературной несоизмеримой структуры. В таблице 4.10 даны оценки отношения обменных интегралов  $J_2/J_1$  при температуре  $\sim 3$  К. В случае для  $x = 0.1$ , величина  $\delta = 0.286$ , а отношение  $J_2/J_1 \approx 0.40$ ; для  $x = 0.3$ , – отношение  $J_2/J_1 \approx 0.46$ . Для образца  $x = 0.5$  значение увеличилось до  $J_2/J_1 \approx 0.51$ . Рост отношения  $J_2/J_1$  с ростом концентрации ( $x$ ) указывает на стабилизацию  $LT_{IC}$ -фазы при частичном замещении ионов Ni ионами Co.

Таблица 4.10 – Величина компоненты волнового вектора ( $\delta$ ), длина волны модулированной структуры ( $\lambda$ ) и оценка отношения обменных интегралов  $J_2/J_1$  в зависимости от концентрации ионов кобальта при температуре  $\sim 3$  К.

Соединение	T, К	a, Å	$\delta$ , ед. обр. реш.	$\delta^{-1}$ , ед. реш.	$\lambda$ , Å	$J_2/J_1$
Ni <sub>2.9</sub> Co <sub>0.1</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	2.9	5.9232(1)	0.286(1)	3.5	20.7(1)	0.402
Ni <sub>2.7</sub> Co <sub>0.3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	3.3	5.9243(2)	0.315(1)	3.2	18.8(1)	0.456
Ni <sub>2.5</sub> Co <sub>0.5</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	2.8	5.9381(1)	0.337(1)	3.0	17.6(1)	0.511
	3.3	5.9388(2)	0.340(1)	2.9	17.5(1)	0.520

### 4.3.5 Концентрационная зависимость компоненты волнового вектора

В  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  при понижении температуры до  $\sim 6$  К происходит МФП из  $\text{HT}_{\text{IC}}$  в  $\text{LT}_{\text{IC}}$ , и возникает дальний ферроэлектрический порядок. В работе [49] проведены измерения диэлектрических констант, и показано для низкотемпературной области, что при достижении концентрации  $x = 0.75$  ферроэлектрический порядок пропадает, а  $\text{LT}_{\text{IC}}$ -фаза не формируется. Из дифракции нейтронов [42] установлено, что в образцах с концентрацией  $x = 0.81$ ; 1.56; и 2.28 нет перехода из  $\text{HT}_{\text{IC}}$  фазы в  $\text{LT}_{\text{IC}}$  структуру. Таким образом, можно предположить, что волновой вектор в соединениях  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x \geq 0.81$  не изменяется с температурой.

Анализ зависимости величины волнового вектора ( $\delta$ ) от концентрации кобальта ( $x$ ), полученной нами для  $x = (0.1; 0.3; 0.5)$ , и  $\delta$  известной в литературе [24, 42, 44, 46, 127] для  $0 \leq x \leq 2.3$ , можно сделать вывод, что  $\delta$  немонотонно зависит от концентрации ионов кобальта. Поэтому, температурную зависимость волнового вектора следует изучать для каждой концентрации ( $x$ ). При концентрациях  $x > 2.3$  реализуется несоизмеримая АФМ структура с волновым вектором  $\mathbf{k} = 2\pi/b(0, \delta', 0)$ , где  $0.28 \leq \delta' \leq 0.40$  [44], которая вблизи состава  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$  трансформируется в ферромагнитную структуру. На рисунке 4.19 приведена (с учетом наших [126] и известных в литературе [24, 42, 44, 46, 127] данных) концентрационная зависимость волнового вектора  $\delta$ .

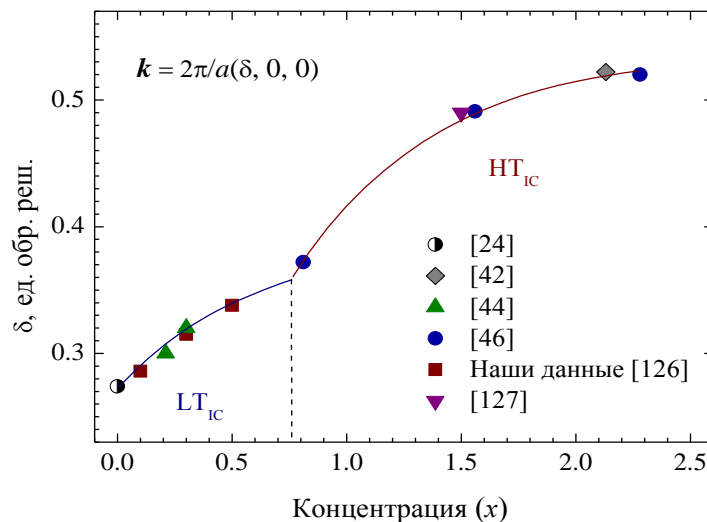


Рисунок 4.19 – Зависимость волнового вектора от концентрации ( $x$ ) ионов кобальта в соединениях  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  при температуре  $T \approx 3$  К.

Как видно из рисунка 4.19, концентрационная зависимость  $\delta$  имеет излом при  $x \approx 0.75$ . На участке концентраций  $0 < x < 0.75$  реализуется низкотемпературная  $\text{LT}_{\text{IC}}$ -фаза (есть дальний ферроэлектрический порядок, следовательно, имеет место магнитоэлектрическая связь) [24, 44, 126], на участке  $0.75 \leq x \leq 2.3$  существует только высокотемпературная  $\text{HT}_{\text{IC}}$ -фаза (ферроэлектрического упорядочения нет, МЭ взаимодействие отсутствует) [42, 46, 127]. Таким образом,

поляризация в образцах  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  существует только при определенной магнитной – низкотемпературной несоизмеримой структуре.

#### 4.3.6 Температурные зависимости структурных и магнитных параметров

Нейтронogramмы соединения  $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$ , измеренные при промежуточных температурах в интервале (4–9) К, имеют упорядочения (для  $\text{LT}_{\text{IC}}$ - и  $\text{HT}_{\text{IC}}$ -фазы). Поэтому приведем лишь значения рассчитанных параметров. На рисунке 4.20 показаны температурные зависимости параметров элементарной ячейки для образцов с  $x = (0.1; \text{и } 0.5)$ . Видно, что нагревание образцов от 2.8 К до 9.5 К сопровождается небольшими изменениями длины  $b$  и  $c$  ребер. При этом ребро  $b$  несколько сжимается, а ребро  $c$  увеличивается. В интервале (2.8–9.5) К параметр  $a$  не зависит от температуры. Такое же поведение параметров решетки с температурой имеет место и в случае недопированного образца  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  [24].

С повышением температуры модуль волнового вектора, в образцах с  $x = 0.1$  и  $x = 0.5$ , показывает разное поведение. Как видно из рисунка 4.21, величина  $\delta$  практически не изменяется с температурой в образце с  $x = 0.1$ , возможно, имеется лишь тенденция к слабому уменьшению  $\delta$  на величину  $\sim 0.01$  в интервале (2.8–7.4) К. В случае образца с  $x = 0.5$  наблюдается отчетливая зависимость величины  $\delta$  от температуры. Как установлено в [24], модуль вектора  $\mathbf{k}$  показывает ярко выраженную температурную зависимость в недопированном  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ .

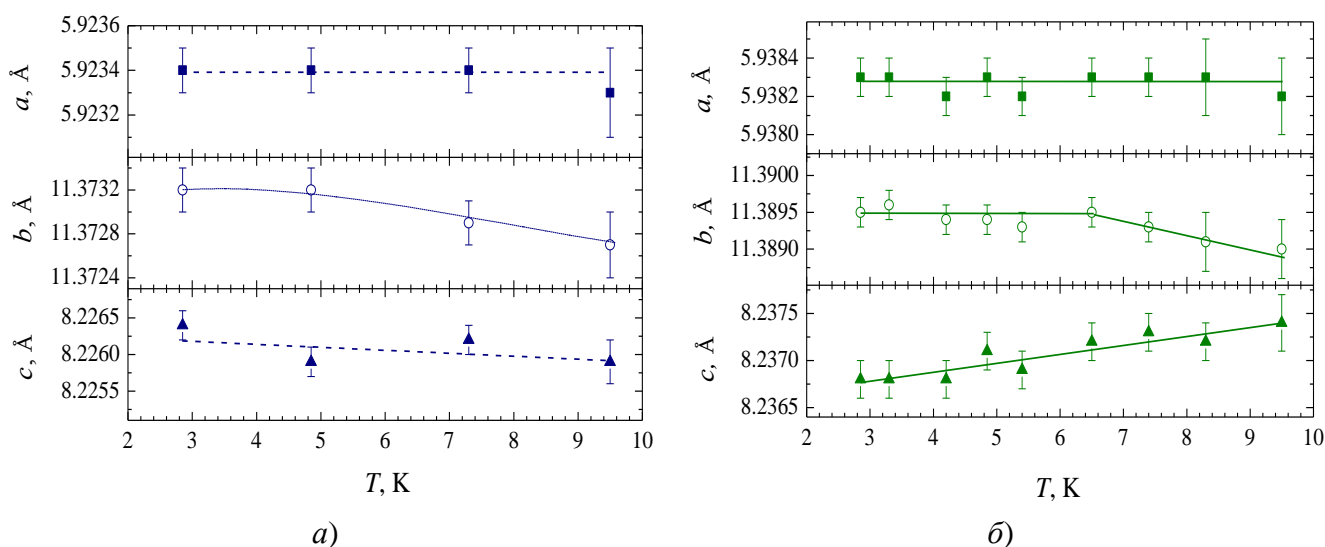


Рисунок 4.20 – Температурные зависимости параметров решетки соединения  $\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_8$  (a) и  $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$  (б).

Отличием в кривых  $\delta(T)$  допированного и недопированного образцов являются особенности их температурных зависимостей. В  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  величина  $\delta$  уменьшается в интервале от 1.8 до 6.3 К и возрастает с нагревом образца до 9.1 К. В допированных соединениях  $\delta$  монотонно возрастает с температурой. В недопированном образце  $\delta(T)$  сохраняет постоянное значение в обла-

сти (3.3–4.3) К, тогда как для  $x = 0.5$  величина  $\delta(T)$  постоянна в интервале температур от 4 до 5.5 К. В  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  величина  $\delta$  постоянна в  $\text{LT}_{\text{IC}}$ -фазе, таким образом, в образце с  $x = 0.5$  низкотемпературная несоизмеримая фаза существует при температурах, по крайней мере, до 3 К.

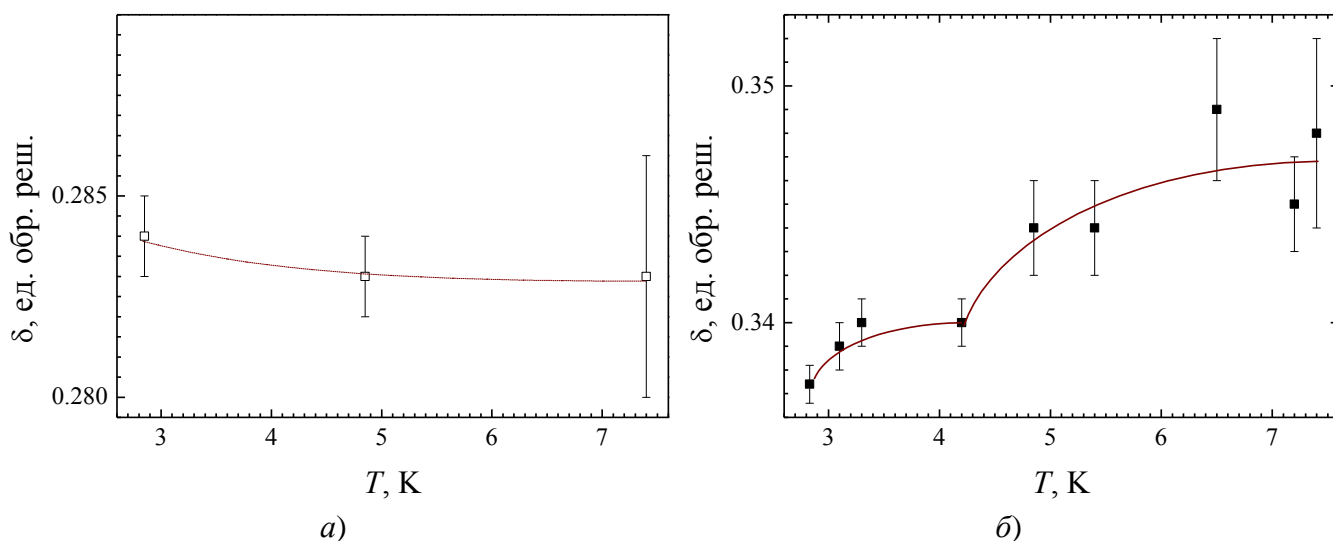


Рисунок 4.21 – Температурные зависимости компоненты волнового вектора соединений  $\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_8$  (а),  $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$  (б).

На рисунке 4.22 показаны температурные зависимости  $x$ -компоненты магнитного момента в позиции  $8e$  для соединений  $\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_8$  и  $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$ . С ростом температуры до  $T_N \approx 8.5$  К,  $x$ -компонента магнитного момента ионов Ni/Co в позиции  $8e$  монотонно уменьшается от  $2.4 \mu_B$  для  $x = 0.1$  и от  $1.9 \mu_B$  для  $x = 0.5$  до нуля. Величина моментов в позиции  $4a$  мала, что может быть связано с возникновением, при замещении ионов никеля на ионы кобальта, случайных магнитных полей из-за случайного распределения ионов кобальта в узлах, и фрустрацией магнитного момента в перекрестной позиции  $4a$  Кагоме структуры.

Итак, мультиферроики  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = (0.1; \text{ и } 0.5)$  при  $T \leq 6$  К; и 4.3 К имеет низкотемпературную несоизмеримую структуру, которая описывается базисными функциями неприводимых представлений  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_4$ , а при  $T > 6$  К; и 4.3 К высокотемпературную модулированную фазу, описываемую базисными функциями неприводимого представления  $\Gamma_4$ .

Допирование кобальтом стабилизирует низкотемпературную фазу, в которой реализуется и ферроэлектрический порядок [30]. Температуры  $T_{\text{LT-HT}}$  и  $T_N$  определенные из измерений магнитной восприимчивости близки к величинам, полученным из магнитной нейтронографии соединений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = (0.1; 0.3; 0.5)$ . Уменьшение  $T_{\text{LT-HT}}$  при увеличении концентрации Co сопровождается стабилизацией  $\text{LT}_{\text{IC}}$ -фазы при более низких температурах, в сравнении с недопированным  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , у которого при температуре  $\sim 3$  К формируется соизмеримая магнитная структура.

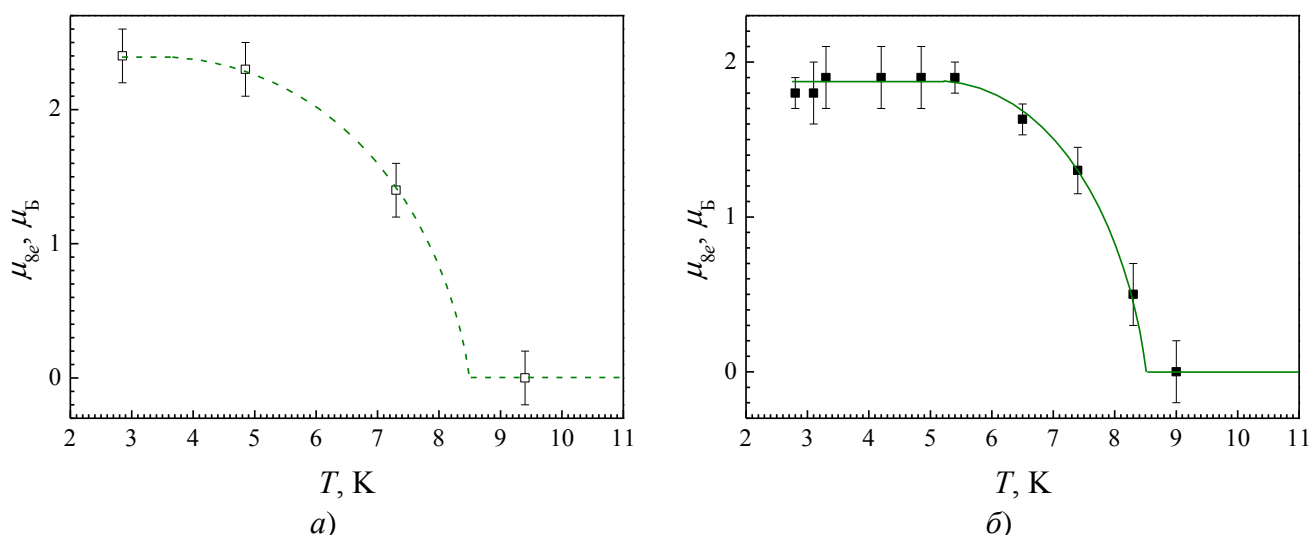


Рисунок 4.22 – Температурные зависимости  $x$ -компоненты магнитного момента ионов Ni/Co в  $8e$  позиции для соединений:  $\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_8$  (а) и  $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$  (б).

### 4.3.7 Валентные связи, углы и расстояния в кристаллической структуре образцов

#### $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$

Полученные нами результаты геометрических размеров уточненной полиэдрической структуры (см. рисунок 4.5) соединений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$ , ниже  $T \leq 10$  К не выявили функциональных зависимостей параметров (длин и углов связей) полиэдров от температуры и от концентрации кобальта, в том числе и при МФП (спиновая волна – спиновая циклоида). Значения структурных и магнитных параметров, хорошо согласуются с литературными данными для  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  при 1.5 К и 15 К [24]. Поэтому, для примера, количественные оценки величины длин валентных связей и углов, приведем только для  $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$ , детально исследованного нами в интервале температур  $\sim(3-10)$  К, см. таблицы 4.11–4.12.

Таблица 4.11 – Оценка величины длин валентных связей соединения  $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$  при температурах  $\sim(3-10)$  К, ионы переходных металлов обозначены – Ni/Co =  $M$ .

$x$	$T, \text{K}$	$d(M_{4a}-\text{O2}), \text{\AA}$	$d(M_{4a}-\text{O3}), \text{\AA}$	$d(M_{8e}-\text{O1}), \text{\AA}$	$d(M_{8e}-\text{O2}), \text{\AA}$	$d(M_{8e}-\text{O3}), \text{\AA}$
0.5	2.8	2.029(4)	2.083(2)	2.003(4)	2.095(4)	2.067(2)
0.5	4.2	2.030(4)	2.084(2)	2.003(4)	2.094(4)	2.066(2)
0.5	7.2	2.028(4)	2.084(2)	2.001(4)	2.093(4)	2.065(2)
0.5	9.3	2.029(4)	2.084(3)	2.003(4)	2.095(5)	2.068(2)

Таблица 4.12 – Величина расстояний между ионами 3d-металла (Кагоме кристаллической структуре) и оценка величины валентных углов (полиэдрической структуры) соединения  $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$  при температурах  $\sim(3-10)$  К.

$x$	$T, \text{K}$	$d(M_{4a}-M_{8e}), \text{\AA}$	$d(M_{8e}-M_{8e}), \text{\AA}$	$M_{8e}-\text{O1}-M_{8e}, ^\circ$	$M_{8e}-\text{O2}-M_{8e}, ^\circ$	$M_{8e}-\text{O2}-M_{4a}, ^\circ$	$M_{8e}-\text{O3}-M_{4a}, ^\circ$
0.5	2.8	2.936(1)	2.9690(1)	95.5(3)	90.3(2)	90.8(1)	90.1(1)
0.5	4.2	2.937(1)	2.9690(1)	95.6(2)	90.4(2)	90.8(1)	90.0(1)
0.5	7.2	2.936(1)	2.9691(1)	95.6(2)	90.5(2)	90.9(1)	90.2(1)
0.5	9.3	2.937(2)	2.9690(1)	95.6(3)	90.2(2)	90.8(1)	90.0(1)

В соединениях  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$ , ионы Ni/Co в позиции 4a окружены двумя O2 вдоль оси-с и четырьмя иона O3 в плоскости *ab* образуя centrosymmetric октаэдры  $M_{4a}\text{O}_6$ , поэтому величина угла O2- $M_{4a}$ -O2 сохраняется с температурой, концентрацией и равна  $180.0(2)^\circ$ , т.е. ионы расположены на одной прямой. Магнитные ионы в позиции 8e смещены от центров октаэдров  $M_{8e}\text{O}_6$ , величина угла O3- $M_{8e}$ -O3, в среднем составляет  $\sim 173.0(3)^\circ$ . Между собой октаэдры  $M_{8e}\text{O}_6$  имеют смежные ребра O1O2 и ребра O2O3 с октаэдрами  $M_{4a}\text{O}_6$ , в плоскости *ab* каждый октаэдр формирует неэквивалентные углы: O1- $M_{8e}$ -O1; O2- $M_{8e}$ -O2; и O3- $M_{4a}$ -O3; такие, что по отношению к кристаллографической с-оси октаэдры наклонены образуя не прямые углы: O1- $M_{8e}$ -O3; O2- $M_{8e}$ -O3; и O2- $M_{4a}$ -O3. В тетраэдрах  $\text{VO}_4$  содержатся по иону O1, O2 и по два иона O3 в вершинах, из-за разности длин связей V-O и углов O-V-O, - ионы V смещены от геометрического центра тетраэдров.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 4

Никель-кобальт орто-оксованадаты  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = (0.1; 0.3; \text{ и } 0.5)$  обладают КагOME типом кристаллической структуры. Магнитный момент 3d-ионов в позиции 4a – фрустрирован и близок к нулю из-за антиферромагнитного упорядочения 3d-ионов в позиции 8e.

Особенности температурных зависимостей восприимчивости  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = (0.1; 0.3; 0.5)$  указывают, на то, что с понижением температуры существуют два магнитных фазовых перехода: один из них переход типа порядок-беспорядок, который происходит при температуре:  $T_N(x = 0.1) = 8.9 \text{ K}$ ;  $T_N(x = 0.3) = 8.6 \text{ K}$ ;  $T_N(x = 0.5) = 8.2 \text{ K}$ ; другой переход из высокотемпературной несоизмеримой  $\text{HT}_{\text{IC}}$ -фазы (продольная спиновая волна) в низкотемпературную несоизмеримую структуру  $\text{LT}_{\text{IC}}$ -фазы (спиновая циклоида), при температуре:  $T_{\text{HT-LT}}(x = 0.1) = 6.3 \text{ K}$ ;  $T_{\text{HT-LT}}(x = 0.3) = 5.5 \text{ K}$ ;  $T_{\text{HT-LT}}(x = 0.5) = 4.4 \text{ K}$ .

Определены параметры кристаллической решетки соединений  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = (0.1; 0.3; \text{ и } 0.5)$  в интервале температур  $\sim (3-10) \text{ K}$  и уточнена их магнитная структура. Установлена температурная зависимость волнового вектора магнитной структуры для соединений  $\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_8$  и  $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$ . В простой модели изотропных обменных взаимодействий рассчитано отношение обменных интегралов для продольных связей между ближайшими и следующими за ближайшими ионами в позиции 8e. Показано, что их отношение увеличивается с ростом концентрации ( $x$ ) от 0.1 до 0.5, указывает на стабилизацию низкотемпературной несоизмеримой  $\text{LT}_{\text{IC}}$ -фазы, обладающей спонтанной поляризацией.

## ГЛАВА 5. ЛИТИЙ 3d-МЕТАЛЛ ОРТОФОСФАТЫ

Свойства соединений  $\text{LiMPO}_4$  изучаются уже длительное время, тем не менее, микроскопические механизмы, приводящие к большой величине магнитоэлектрического эффекта, до сих пор не установлены [56, 66]. Природа возникновения магнитоэлектрического эффекта и его связь с механизмами МФП, наличием или отсутствием IC фазы в литий 3d-металл ортофосфатах, – открытая тема для обсуждений. Данная глава посвящена изучению влияния частичного замещения 3d-переходного металла в  $\text{LiNiPO}_4$  на границы существования несоизмеримой фазы.

Чтобы прояснить роль несоизмеримой структуры, в формировании магнитоэлектрических свойств соединения  $\text{LiNiPO}_4$  нами было проведено изучение структурных и магнитных свойств допированных образцов  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ . Следует ожидать, что при частичном замещении ионов никеля на ионы кобальта или марганца будет происходить концентрационный магнитный переход от несоизмеримой магнитной фазы к соизмеримой фазе. Изучение этого перехода позволит сделать вывод о роли соизмеримой и несоизмеримой магнитных структур в формировании магнитоэлектрического состояния.

### 5.1. Структурная аттестация литий 3d-металл ортофосфатов

#### 5.1.1 Рентгенограммы в парамагнитном состоянии

На рисунке 5.1 показаны порошковые рентгенограммы соединений  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$  полученные при комнатной температуре (парамагнитное состояние). Все рефлексы соответствуют основной фазе, описываемой пространственной группой  $Pnma$ . Наши данные хорошо согласуются с имеющимися для  $\text{LiNiPO}_4$  в литературе [128]. В ка-

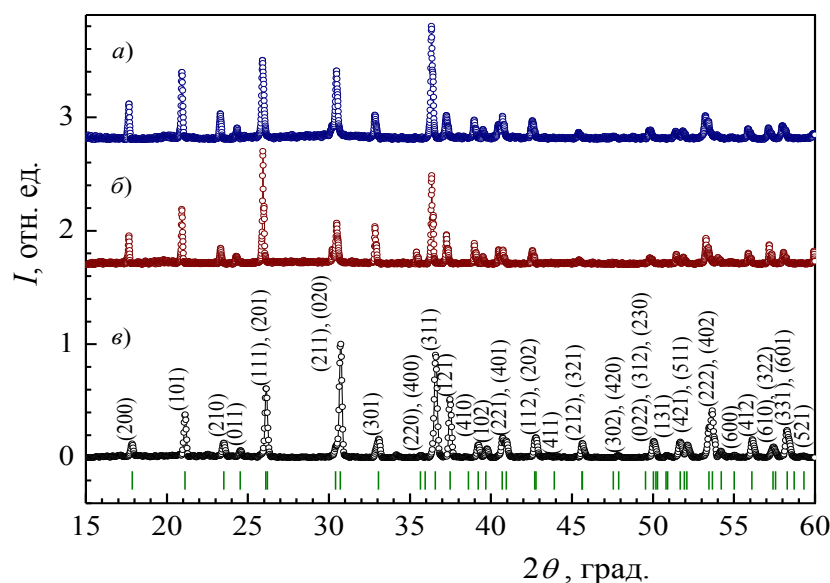


Рисунок 5.1 – Экспериментальные рентгенограммы ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) при  $T = 293 \text{ K}$  соединений  $\text{LiNiPO}_4$  (a),  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$  (б),  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$  (в), в скобках указаны индексы Берггофских рефлексов, штришки – их положение.



честве, примера РФА на рисунке 5.2 приведена экспериментальная и расчетная рентгенограммы  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ . Наилучшее согласие между экспериментом и расчетом достигается при условии, что ионы  $\text{Li}^+$  занимают позицию  $4a$  с координатами  $(0, 0, 0)$ , ионы  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  занимают позицию  $4c$  с координатами  $(x, 0.25, z)$ , ионы  $\text{P}^{5+}$  находятся в позиции  $4c$   $(x, 0.25, z)$ , а ионы  $\text{O}^{2-}$  расположены в узлах  $4c$   $(x, 0.25, z)$  и  $8d$   $(x, y, z)$ . Полученные нами из РФА значения параметров кристаллической структуры для четырех образцов даны в таблице 5.1. Длины ребер элементарной ячейки соединения  $\text{LiMnPO}_4$  хорошо согласуются с данными приведенными в [129].

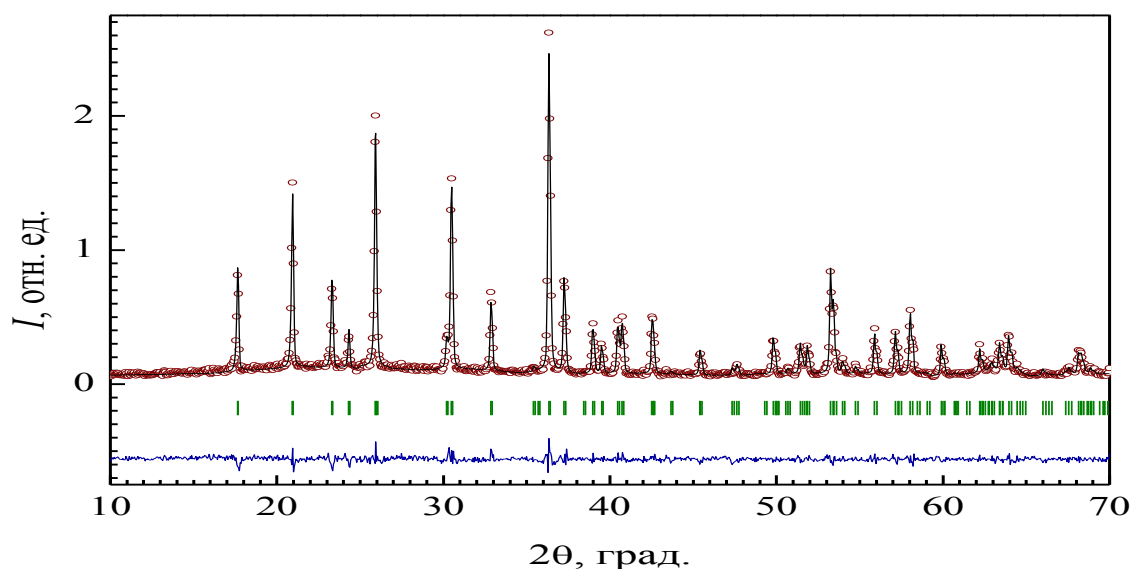


Рисунок 5.2 – Экспериментальная (точки), расчетная (линия) рентгенограммы  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ . Штрихи – угловые положения Брэгговских рефлексов. Рентгенограмма получена при  $T = 293$  К, излучение  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406$  Å.

На рисунке 5.3 показана полиэдрическая структура соединений  $\text{LiMPO}_4$ , где  $M = (\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})$ . Кратность общей позиции пространственной группы  $Pnma$ , равна 8. Ионы 3d-переходных металлов  $M^{2+}$  в позиции  $4c$  формируют с ионами кислорода (по одному иону O1 и O2 позиции  $4c$ , и четыре иона O3 – позиции  $8d$ ) октаэдры  $\text{MO}_6$ . Валентные связи и углы  $M\text{-O3-M}$  определяют косвенное обменное взаимодействие между магнитными ионами. Ионы  $\text{Li}^+$  образуют октаэдры  $\text{LiO}_6$  с каждым двумя ионами O1, O2 и O3. Ионы фосфора находятся в окружении тетраэдров  $\text{PO}_4$  (по одному иону O1 и O2, и два иона O3). Ионы Li, M и P смещены из геометрических центров соответствующих полиэдров. Октаэдры  $\text{MO}_6$  и  $\text{LiO}_6$  имеют общие ребра O1O3, ребра O2O3 совмещены с  $\text{LiO}_6$  и тетраэдрами  $\text{PO}_4$ , и ребра O3O3 принадлежат  $\text{MO}_6$  и  $\text{PO}_4$ .

Таблица 5.1 – Параметры кристаллической структуры соединений  $\text{LiMPO}_4$  при 293 К, где  $M = (\text{Ni}, \text{Ni/Co}, \text{Ni/Mn}, \text{Mn})$ : параметры элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$ ;  $x$ ,  $y$ ,  $z$  – координаты ионов;  $d(M\text{-O})$  – длины валентных связей,  $\varphi$  – валентный угол; факторы расходимости экспериментальной и расчетной рентгенограммы:  $R_f$  – профильный,  $R_{Br}$  – Брэгговский.

Параметр	$\text{LiNiPO}_4$	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$	$\text{LiMnPO}_4$
$a, \text{\AA}$	10.0416(9)	10.0518(12)	10.0774(8)	10.4450(4)
$b, \text{\AA}$	5.8551(5)	5.8638(10)	5.8817(4)	6.1021(2)
$c, \text{\AA}$	4.6832(5)	4.6811(6)	4.6866(4)	4.7429(2)
$V, \text{\AA}^3$	275.51(4)	275.91(6)	277.79(3)	302.30(3)
$M, 4c,$	$x$	0.2756(2)	0.2778(4)	0.2815(2)
	$z$	0.9828(8)	0.9621(9)	0.9715(27)
$P, 4c,$	$x$	0.0944(7)	0.0984(9)	0.0949(8)
	$z$	0.4177(12)	0.5331(10)	0.4156(18)
$O1, 4c,$	$x$	0.0998(14)	0.0318(10)	0.0962(16)
	$z$	0.7422(8)	0.7316(12)	0.7249(4)
$O2, 4c,$	$x$	0.4517(9)	0.4416(7)	0.4509(17)
	$z$	0.2011(15)	0.2465(5)	0.2124(16)
$O3, 8d,$	$x$	0.1659(8)	0.1862(11)	0.1646(12)
	$y$	0.0426(11)	0.0366(12)	0.0385(18)
	$z$	0.2779(12)	0.2664(9)	0.2798(20)
$d(M\text{-}O3), \text{\AA}$	2.050(1)	2.038(1)	2.043(1)	2.117(1)
$d(O3\text{-}M), \text{\AA}$	2.145(1)	2.142(1)	2.166(1)	2.266(1)
$\varphi(M\text{-}O3\text{-}M), ^\circ$	128.91(1)	129.63(1)	128.70(1)	126.89(1)
$R_{Br}, \%$	2.7	1.4	4.9	1.9
$R_f, \%$	2.1	1.8	4.6	2.0

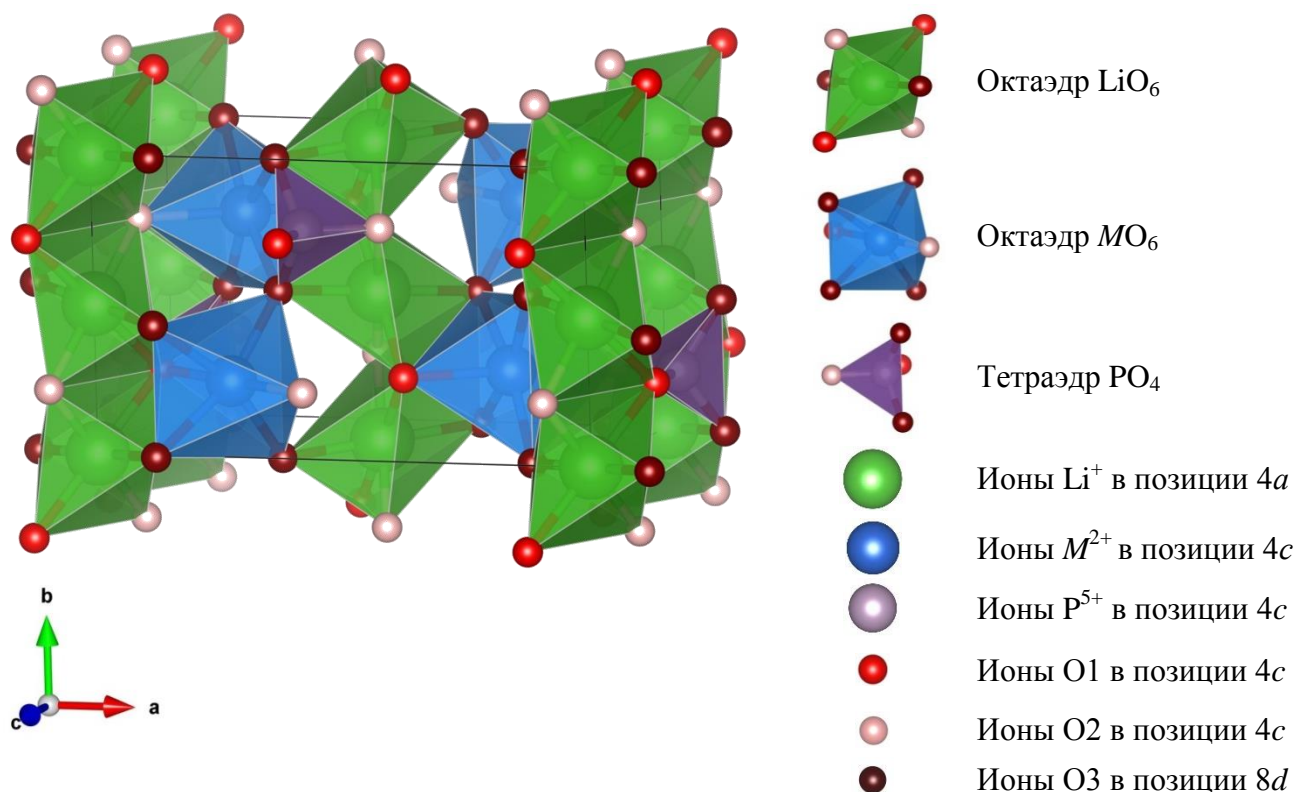


Рисунок 5.3 – Схематическое изображение  $Pnma$  элементарной ячейки полиэдрической структуры соединений  $\text{LiMPO}_4$ , с  $M = (\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})$  при  $T = 293 \text{ К}$ .

### 5.1.2 Сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный и рентгенофлуоресцентный анализ

На рисунке 5.4 приведены изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) полированной поверхности монокристаллов  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$  и  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ . Для получения изображений сканирующей электронной микроскопии наших образцов на предварительно отполированную исследуемую поверхность наносили токопроводящий слой материала (слой золота с номинальной толщиной  $\sim 9$  нм), причем остальные грани образца обклеивали двухсторонним скотчем на графитовой основе, который можно различить по периметру изображений на верхних частях рисунка 5.4.

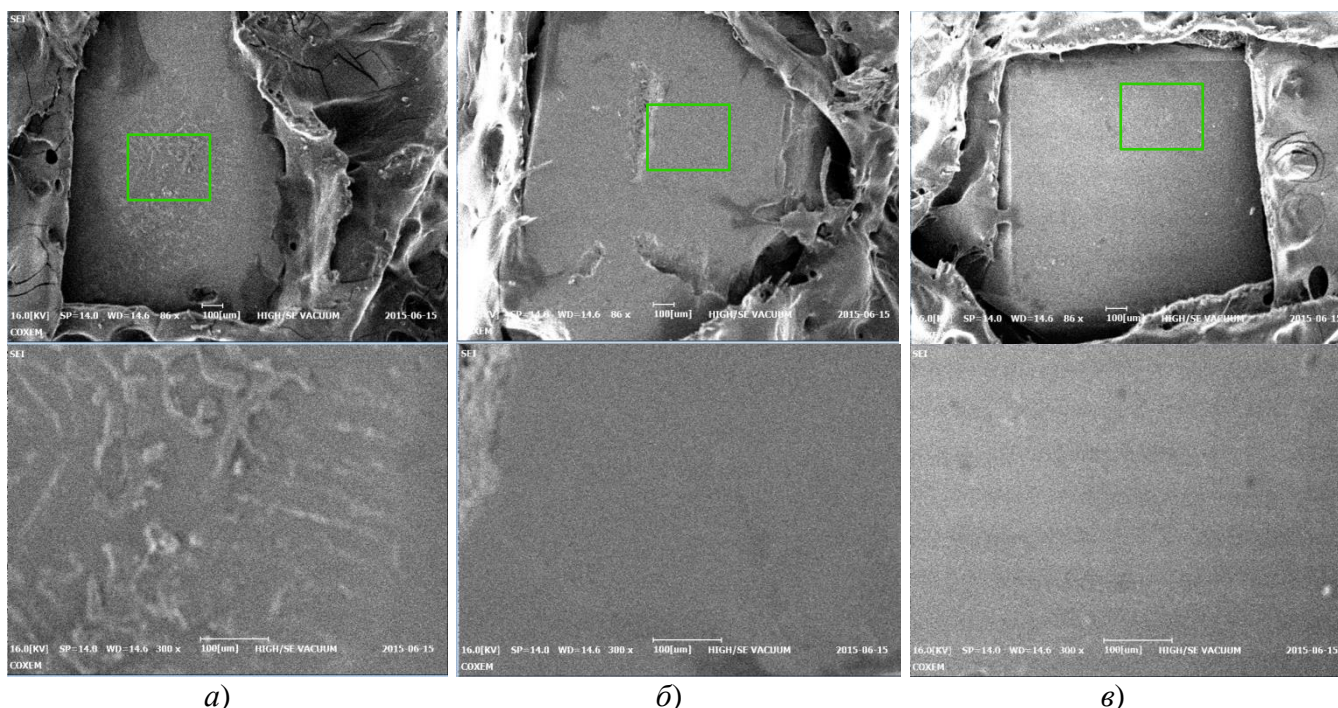


Рисунок 5.4 – Изображения сканирующей электронной микроскопии полированной поверхности монокристаллов: (а) –  $\text{LiNiPO}_4$ , плоскость перпендикулярная оси-а монокристалла; (б) –  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ , перпендикулярно оси-а; (в) –  $\text{LiMnPO}_4$ , перпендикулярно оси-с; под основным изображением приведен участок (прямоугольник сверху) в увеличенном виде.

В левой части рисунка 5.5 (а, в, д) на изображениях сканирующей электронной микроскопии обозначены участки (точки и области), по которым были получены энергодисперсионные (EDX) спектры. Они приведены в правой части рисунка 5.5 (б, з, е). В результате элементного анализа спектров энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, подтверждено соотношение 3d-ионов в образцах. В  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ , не обнаружено линий примесных элементов,  $\text{LiNiPO}_4$  так же хороший образец, в образце  $\text{LiMnPO}_4$  обнаружено небольшое ( $< 2\%$ ) содержание никеля, вероятно из-за использования в процессе синтеза, последовательно одно и того же платинового тигля.

Итак, рентгенофлуоресцентный анализ образцов подтвердил наличие ионов никеля



(~1.5 %) в образце  $\text{LiMnPO}_4$ . Для легированных монокристаллов  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$  и  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ , подтверждено соответствие номинального соотношения 3d-ионов. В спектре  $\text{LiNiPO}_4$  не обнаружено примесных спектральных линий.

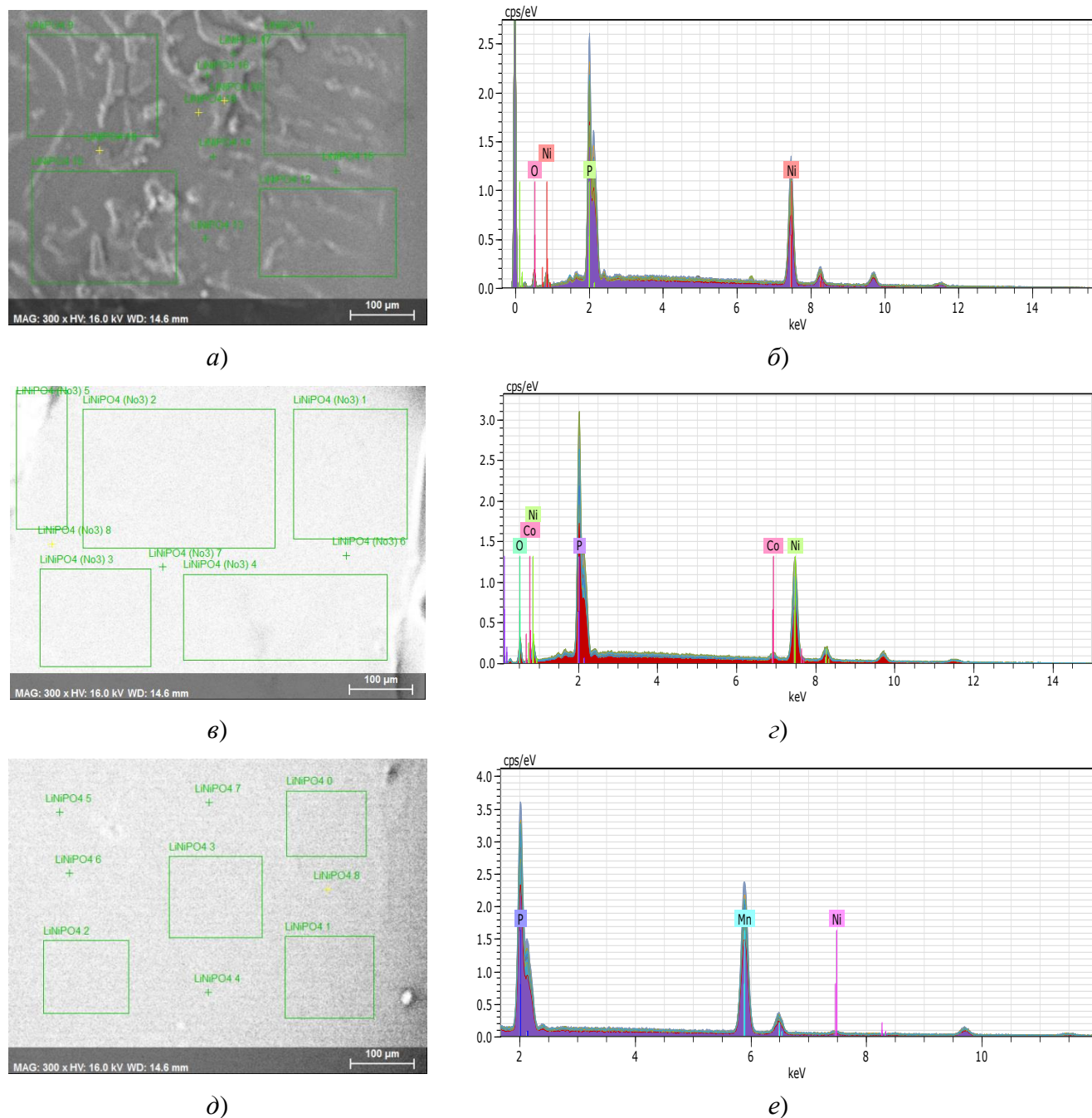
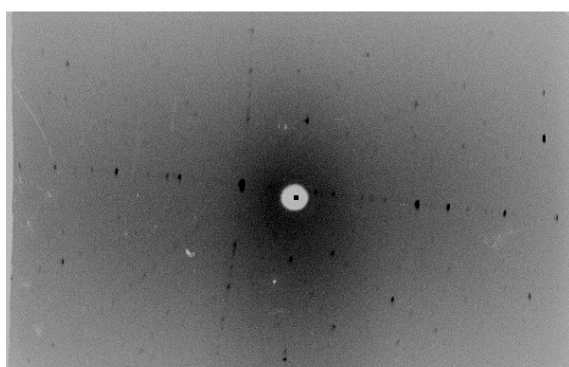


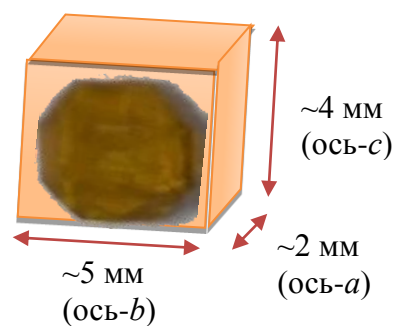
Рисунок 5.5 – Изображения СЭМ с отмеченными участками для EDX анализа и их спектры: (а, б)  $\text{LiNiPO}_4$ ; (в, г)  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ ; (д, е)  $\text{LiMnPO}_4$ .

### 5.1.3 Ориентация монокристаллов

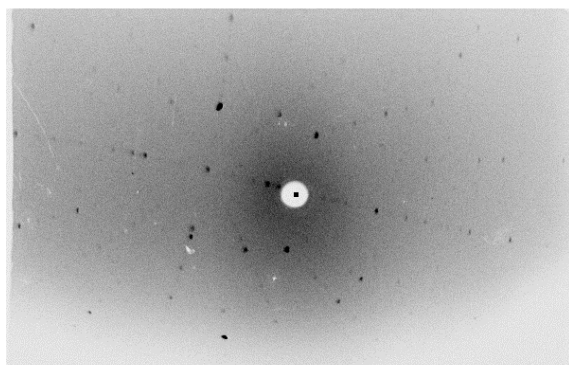
На рисунке 5.6 показаны Лауэграммы и схематичные изображения ориентированных монокристаллов  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ , и  $\text{LiMnPO}_4$ . Определены направления кристаллографических осей, перпендикулярных граням (плоскостям) выращенных монокристаллов. В монокристаллах  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$  и  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$  короткая, по размеру, гра-



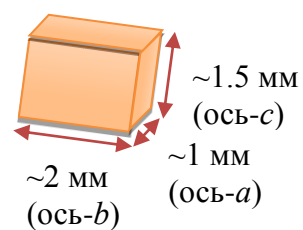
a)



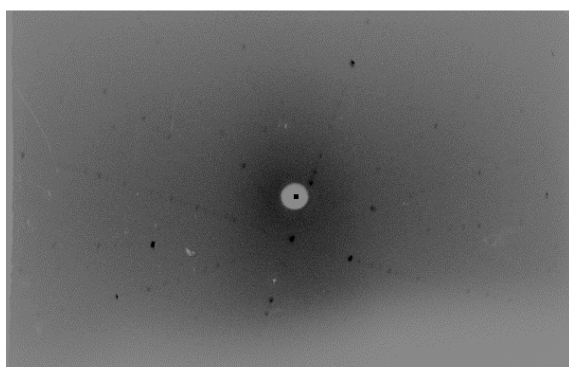
б)



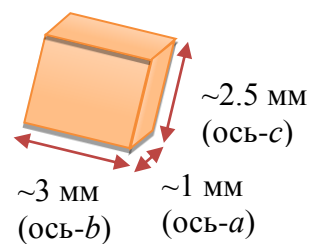
в)



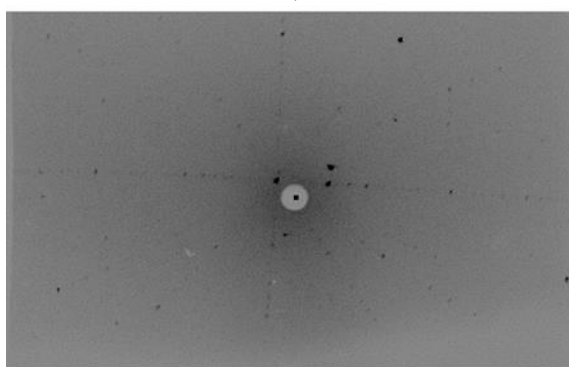
г)



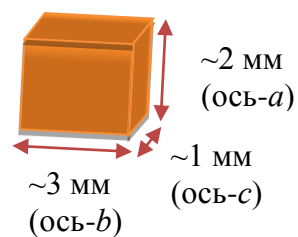
д)



е)



ж)



з)

Рисунок 5.6 – Лауэграммы (слева) и схематичное изображение ориентации кристаллографических осей (справа) монокристаллов: (а, б)  $\text{LiNiPO}_4$ ; (в, г)  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ ; (д, е)  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ ; (ж, з)  $\text{LiMnPO}_4$ .

нь ориентирована вдоль – оси-а, в  $\text{LiMnPO}_4$  – оси-с, длинные грани – соответствуют оси-б, так,

например, для монокристалла  $\text{LiMnPO}_4$  с размерами  $(3 \times 2 \times 1)$  мм<sup>3</sup>, ось- $a$  ориентирована перпендикулярно плоскости  $3 \times 1$ , ось- $b$  перпендикулярна –  $1 \times 2$  и ось- $c$  перпендикулярна –  $3 \times 2$ .

## 5.2. Магнитометрические измерения

### 5.2.1 Низкотемпературные зависимости молярной восприимчивости

На рисунках 5.7а–5.10а показаны температурные зависимости магнитной молярной восприимчивости для соединений  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ , измеренные в FC

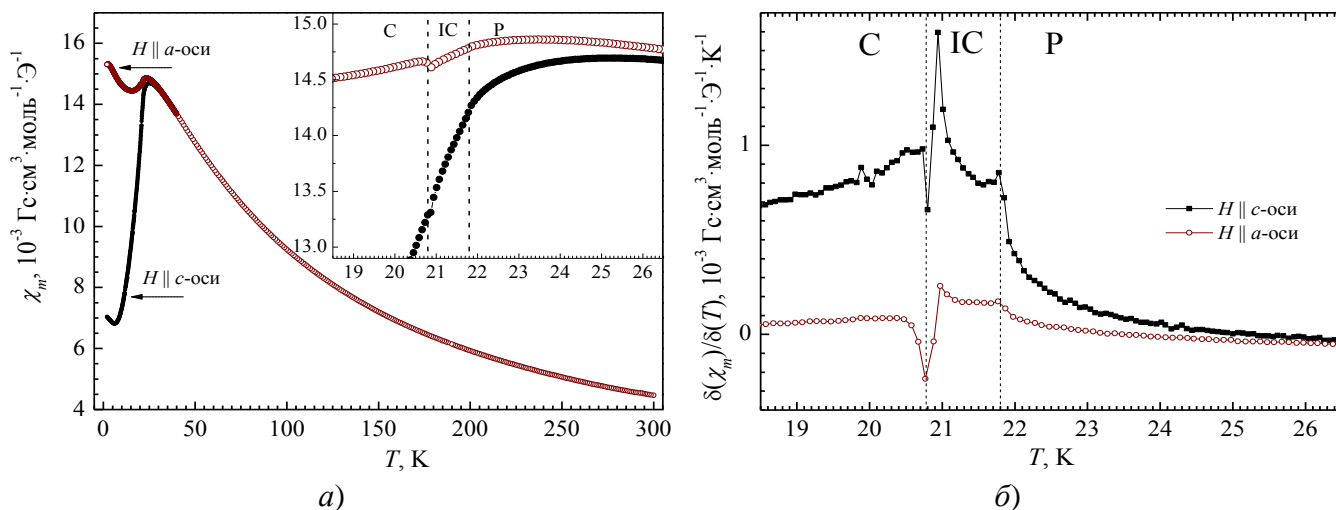


Рисунок 5.7 – (а) Температурные зависимости восприимчивости  $\text{LiNiPO}_4$ , измеренные на охлаждение во внешнем магнитном поле  $H = 500$  Э (FC режим), приложенном вдоль оси- $a$  и оси- $c$ . На вставке в увеличенном масштабе приведен участок зависимости восприимчивости вблизи температуры МФП: С – IC АФМ структура – парамагнитное состояние; (б) – зависимости первой производной магнитной восприимчивости  $\text{LiNiPO}_4$  от температуры.

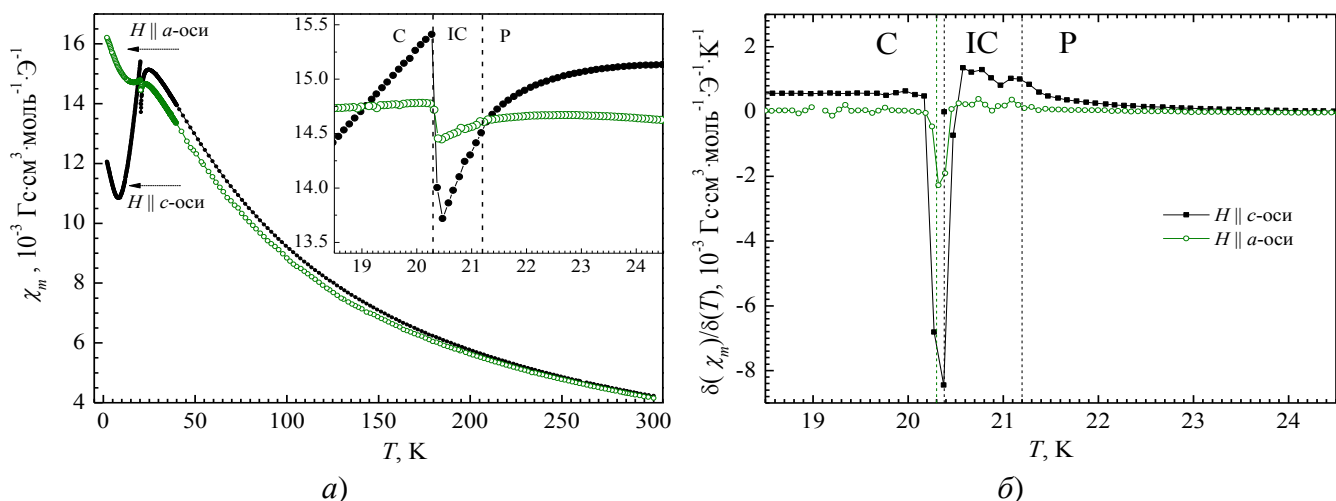


Рисунок 5.8 – (а) Температурные зависимости восприимчивости  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ , измеренные в FC режиме во внешнем магнитном поле  $H = 500$  Э, приложенном вдоль кристаллографической оси- $a$  и оси- $c$ . На вставке в увеличенном масштабе приведен участок зависимости восприимчивости вблизи температуры МФП: С – IC АФМ структура – парамагнитное состояние; (б) – зависимости первой производной магнитной восприимчивости  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$  от температуры.

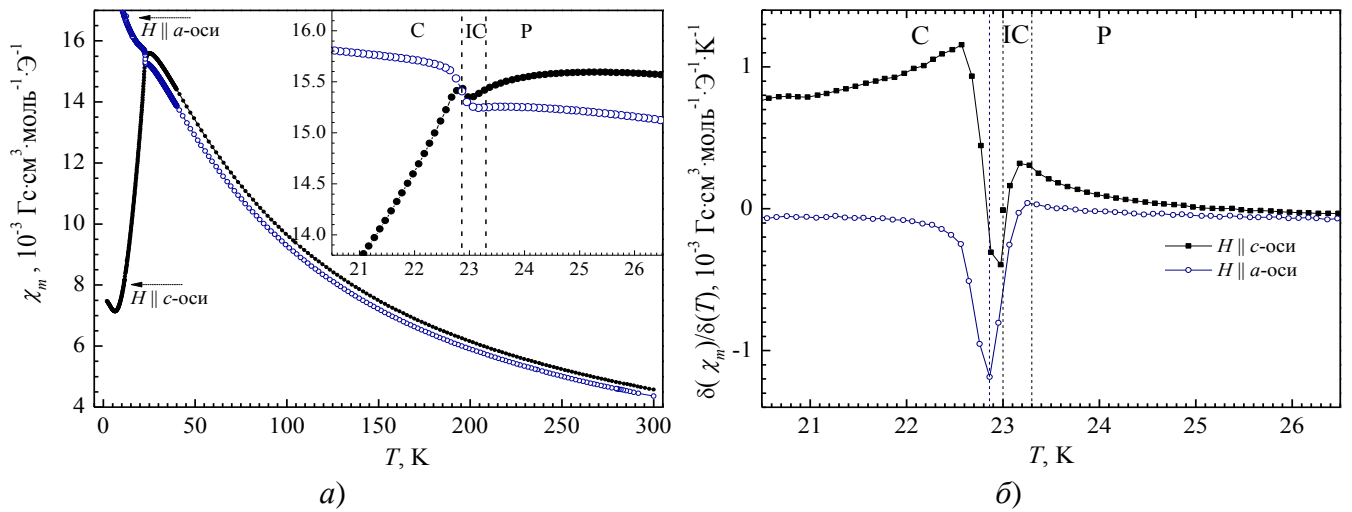


Рисунок 5.9 – (а) Температурные зависимости восприимчивости  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ , измеренные в FC режиме во внешнем магнитном поле  $H = 500$  Э, приложенном вдоль кристаллографической оси- $a$  и оси- $c$ . На вставке в увеличенном масштабе приведен участок зависимости восприимчивости вблизи температуры МФП: C – IC АФМ структура – парамагнитное состояние; (б) – зависимости первой производной магнитной восприимчивости  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$  от температуры.

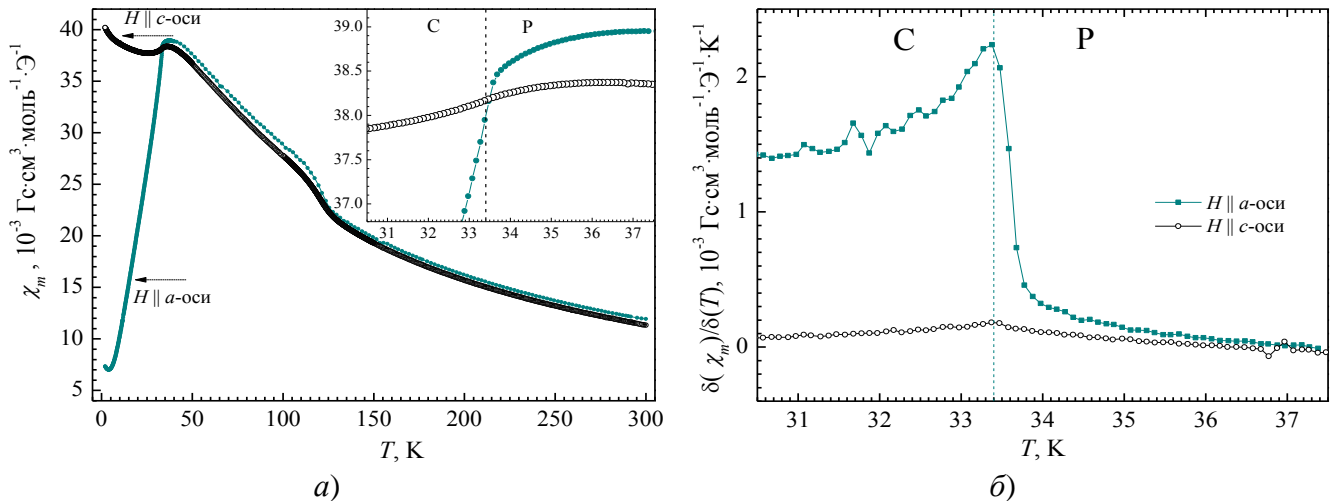


Рисунок 5.10 – (а) Температурные зависимости восприимчивости  $\text{LiMnPO}_4$ , измеренные в FC режиме во внешнем магнитном поле  $H = 500$  Э, приложенном вдоль кристаллографической оси- $a$  и оси- $c$ . На вставке в увеличенном масштабе приведен участок зависимости восприимчивости, вблизи температуры МФП: соизмеримая АФМ структура – парамагнитное состояние; (б) – зависимости первой производной магнитной восприимчивости  $\text{LiMnPO}_4$  от температуры.

режиме во внешнем магнитном поле  $H = 500$  Э, приложенном вдоль кристаллографической оси- $a$  и оси- $c$ . Пунктирными линиями отмечены границы МФП. Критические температуры были рассчитаны из анализе зависимостей первой производной магнитной восприимчивости от температуры (см. рисунки 5.7б–5.10б), по методике, описанной в работах [51, 55, 56]. Например, в [51] для  $\text{LiNiPO}_4$  показано, что как после охлаждения на нагрев в магнитном поле (ZFC), так и на охлаждение в магнитном поле 20 кЭ (FC), переходу при 21.8(5) К в магнитоупорядоченное состояние с несоизмеримой фазы, соответствует точка перегиба на зависимости производной восприимчивости от температуры. Переход при 20.8(5) К в соизмеримую магнитную структуру

проявляется как максимум производной и как скачок восприимчивости. Сопоставление указанных температур переходов с результатами наших измерений в магнитном поле 500 Э недопированного  $\text{LiNiPO}_4$  соответствуют при  $T_{\text{IC-С}}$  скачку зависимости восприимчивости и перегибу производной зависимости при  $T_N$ . В таблице 5.2 даны определенные нами температуры МФП соизмеримая АФМ – несоизмеримая АФМ – парамагнитное состояние. Установлено, что замещение 10 % ионов никеля ионами кобальта приводит к понижению температуры возникновения и сужению области существования несоизмеримой фазы. Замещение ионами марганца, хотя и повышает температуру перехода, но интервал температур, в котором существует несоизмеримая магнитная фаза, сужается. Локальный максимум, на температурной зависимости магнитной восприимчивости, интерпретирующийся в ряде работ [130, 131] как точка Нееля, соответствует ее верхней оценке. Абсолютные значения  $T_N$  приведенные в литературе зачастую завышены в среднем на (2–7) К, в основном, из-за большого шага ( $\Delta T \geq 1$  К) по температуре.

Таблица 5.2 – Температуры МФП соединений  $\text{LiMPO}_4$  из соизмеримой в несоизмеримую ( $T_{\text{C-IC}}$ ) АФМ структуру и из АФМ в парамагнитное состояние ( $T_N$ ), при охлаждении в поле  $H = 500$  Э, приложенном вдоль кристаллографической оси- $a$  и оси- $c$ .

Соединение	$T_{\text{C-IC}}$ , К	$T_N$ , К	$T_{\text{C-IC}}$ , К	$T_N$ , К
$H$ , вдоль	оси- $a$		оси- $c$	
$\text{LiNiPO}_4$	20.7(2)	21.8(2)	20.7(2)	21.8(2)
$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$	20.3(2)	21.2(2)	20.4(2)	21.2(2)
$\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$	22.9(2)	23.3(2)	23.0(2)	23.3(2)
$\text{LiMnPO}_4$	–	33.4(2)	–	33.4(2)

Температуры МФП (С–IC–Р), полученные для двух ориентаций магнитного поля ( $H \parallel a$  и  $H \parallel c$ ), совпадают в пределах погрешности измерений. Для соединений  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$  и  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$  переход из несоизмеримой АФМ структуры в соизмеримую АФМ осуществляется скачком, по типу МФП первого рода [123], после чего уже происходит МФП второго рода в парамагнитное состояние. Переход С–IC для  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$  имеет более резкий скачок восприимчивости, чем для соединений  $\text{LiNiPO}_4$  и  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ . Для  $\text{LiMnPO}_4$  зарегистрирован только один МФП второго рода из состояния с соизмеримой структурой в парамагнитное состояние. В магнитоупорядоченном состоянии  $\text{LiMnPO}_4$ , спины ионов марганца ориентированы антиферромагнитно вдоль оси- $a$ , поэтому, когда поле направлено вдоль  $a$ , измеряется компонента  $\chi_{\parallel}$  параллельная вектору антиферромагнетизма ( $L$ ), соответствующая оси легкого намагничивания. Она мала и меньше перпендикулярной компоненты  $\chi_{\perp}$ , измеренной вдоль оси- $c$ , соответствующей ОН. В соединениях с никелем наблюдается обратная ситуация; ОЛН ориентирована вдоль кристаллографической оси- $c$ , а ОН направлена вдоль оси- $a$ .



### 5.2.2 Описание парамагнитной области

На рисунке 5.11 приведены обратные зависимости магнитной восприимчивости и их линейная аппроксимация из парамагнитной области, формулы для расчета констант Кюри-Вейсса

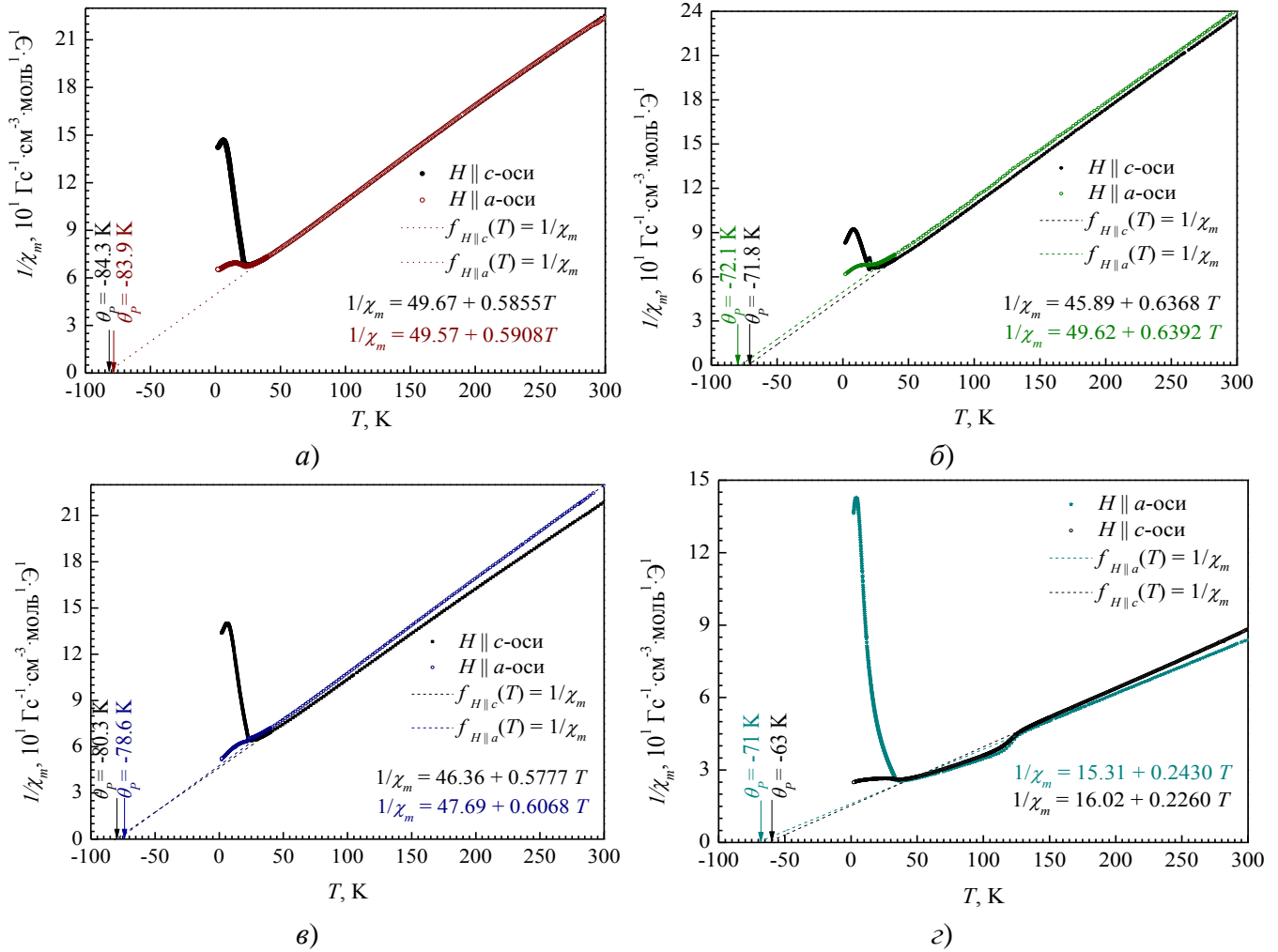


Рисунок 5.11 – Температурные обратные зависимости восприимчивости, измеренные в FC режиме во внешнем магнитном поле  $H = 500$  Э, приложенном вдоль кристаллографической оси-а и оси-с, и линейная аппроксимация зависимости в парамагнитной области: (а)  $\text{LiNiPO}_4$ ; (б)  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ ; (в)  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ ; (г)  $\text{LiMnPO}_4$ .

приведены в Главе 4, – выражения (4.1)–(4.3), (5.1), количественные значения рассчитанных констант Кюри-Вейсса приведены в таблице 5.3.

Теоретический эффективный магнитный момент соединений  $\text{LiMPO}_4$  оценен по формуле (5.1), с учетом содержания ионов 3d-металла  $\text{Ni}_{1-z}\text{M}_z$ , где  $M = (\text{Co}, \text{Mn})$  на формульную единицу.

$$\begin{cases} \mu_{\text{эфф}}^2[\text{LiNiPO}_4] = \mu_{\text{эфф}}^2[\text{Li}^+] + \mu_{\text{эфф}}^2[\text{Ni}^{2+}] + \mu_{\text{эфф}}^2[\text{P}^{5+}] + 4\mu_{\text{эфф}}^2[\text{O}^{2-}] \\ \mu_{\text{эфф}}^2[\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4] = \mu_{\text{эфф}}^2[\text{Li}^+] + 0.9\mu_{\text{эфф}}^2[\text{Ni}^{2+}] + 0.1\mu_{\text{эфф}}^2[\text{Co}^{2+}] + \mu_{\text{эфф}}^2[\text{P}^{5+}] + 4\mu_{\text{эфф}}^2[\text{O}^{2-}] \\ \mu_{\text{эфф}}^2[\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4] = \mu_{\text{эфф}}^2[\text{Li}^+] + 0.9\mu_{\text{эфф}}^2[\text{Ni}^{2+}] + 0.1\mu_{\text{эфф}}^2[\text{Mn}^{2+}] + \mu_{\text{эфф}}^2[\text{P}^{5+}] + 4\mu_{\text{эфф}}^2[\text{O}^{2-}] \\ \mu_{\text{эфф}}^2[\text{LiMnPO}_4] = \mu_{\text{эфф}}^2[\text{Li}^+] + \mu_{\text{эфф}}^2[\text{Mn}^{2+}] + \mu_{\text{эфф}}^2[\text{P}^{5+}] + 4\mu_{\text{эфф}}^2[\text{O}^{2-}] \end{cases} \quad (5.1)$$

где  $\mu_{\text{эфф}}[\text{Li}^+]$  и  $\mu_{\text{эфф}}[\text{P}^{5+}]$  – эффективными магнитными моментами лития и фосфора пренебрегаем,  $\mu_{\text{эфф}}[\text{O}^{2-}] = 0.34 \mu_B$  – эффективный парамагнитный момент кислорода [124],  $\mu_{\text{эфф}}[M^{2+}]$  – эф-

эффективный магнитный момент 3d-металла рассчитан по формуле (4.5), со спиновым квантовым числом иона 3d-металла, равным:  $S[\text{Ni}^{2+}-3d^8] = 1$ ;  $S[\text{Co}^{2+}-3d^7] = 3/2$ ,  $S[\text{Mn}^{2+}-3d^5] = 5/2$ . Численные значения  $\mu_{\text{эфф}}^{\text{теор}} [\text{LiMPO}_4]$  даны в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Рассчитанные по формулам (4.1)–(4.3), (5.1) значения: константа Кюри-Вейсса –  $C_p$ ; парамагнитная температура Вейсса –  $\theta_p$ ; экспериментальный и теоритический эффективный магнитный момент на формульную единицу –  $\mu_{\text{эфф}}^{\text{экс}}$  и  $\mu_{\text{эфф}}^{\text{теор}}$ , соединений  $\text{LiMPO}_4$ .

Соединение	<i>a</i>	<i>b</i>	$C_p, \text{Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{Э}^{-1}$	$\theta_p, \text{К}$	$\mu_{\text{эфф}}^{\text{экс}}, \mu_B$	$\mu_{\text{эфф}}^{\text{теор}}, \mu_B$
<b><i>H</i>    <i>a</i></b>						
$\text{LiNiPO}_4$	49.57(9)	0.5908(5)	1.693(1)	-84(1)	3.7(1)	2.9(1)
$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$	49.62(6)	0.6392(4)	1.565(1)	-72(1)	3.6(1)	3.0(1)
$\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$	47.69(6)	0.6068(4)	1.648(1)	-79(1)	3.7(1)	3.3(1)
$\text{LiMnPO}_4$	16.0(3)	0.2260(6)	4.43(1)	-71(1)	6.0(2)	6.0(1)
<b><i>H</i>    <i>c</i></b>						
$\text{LiNiPO}_4$	49.67(8)	0.5895(5)	1.696(1)	-84(1)	3.7(1)	2.9(1)
$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$	45.89(9)	0.6368(6)	1.570(1)	-72(1)	3.6(1)	3.0(1)
$\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$	46.36(7)	0.5777(5)	1.731(1)	-80(1)	3.7(1)	3.3(1)
$\text{LiMnPO}_4$	15.3(3)	0.243(1)	4.12(3)	-63(1)	5.8(3)	6.0(1)

Как видно из таблицы 5.3, парамагнитная температура Вейсса, для всех четырех соединений, имеет отрицательное значение, что указывает на доминирование антиферромагнитных обменных взаимодействий в образцах. Результаты расчетов экспериментальных температурных зависимостей восприимчивости в парамагнитной области для соединений  $\text{LiNiPO}_4$  и  $\text{LiMnPO}_4$  согласуются с работами [130, 131]. Тенденция роста эффективного магнитного момента в соединениях  $\text{LiNi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{PO}_4$ , допированных ионами Co или Mn, обусловлена увеличением числа неспаренных электронов 3d-ионов. Оценка эффективного магнитного момента, рассчитанная из экспериментальных данных, дает значения больше, чем из теоритических соображений. Это может быть связано с принятым, при расчете экспериментального эффективного магнитного момента соединений  $\text{LiMPO}_4$ , допущением – пренебрежением парамагнитных моментов лития и фосфора. Рассчитанная парамагнитная температура Кюри-Вейсса соединений  $\text{LiMPO}_4$ , для поля, приложенного вдоль ОЛН ниже, в среднем на 1 К для соединений  $\text{LiNiPO}_4$  и на 8 К для  $\text{LiMnPO}_4$ , чем при измерениях вдоль ОТН.

### 5.2.3 Полевые зависимости намагниченности $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$

На рисунке 5.12 показаны полевые зависимости молярной намагниченности соединения  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ , измеренные при  $T = (2; 10; \text{ и } 60) \text{ К}$ , вдоль ОЛН (ось-*c*) и ОТН (оси-*a*) для монокристалла массой 6.488 мг и размерами  $\sim(3 \times 2 \times 1) \text{ мм}^3$ . В парамагнитном состоянии, т.е. при 60 К – наклон полевой зависимости намагниченности не поменялся (зависимость линейная).

В магнитоупорядоченном состоянии (при  $T = 2$  К и 10 К) проявляется магнитокристаллическая анизотропия так, что в максимально возможном для СКВИД-магнитометра (MPMS-XL7) магнитном поле  $\pm 70$  кЭ, абсолютная величина намагниченности, достигнутая вдоль ОН, получается, приблизительно, в три раза меньше чем вдоль ОЛН, равной  $\sigma_m(70 \text{ кЭ}) = 9.8 \cdot 10^2 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Для соединения  $\text{LiNiPO}_4$  известно, что такое поведение связано со спин-переориентационными переходами, так например, дальнейшее увеличение магнитного поля (при температуре 5 К), вдоль ОЛН приведет к спин-флоп переходу в магнитном поле  $H \approx 120$  кЭ [54]. Переход сопровождается гистерезисом  $\sim 1.5$  кЭ при 5 К, что характерно для ФП первого рода [58].

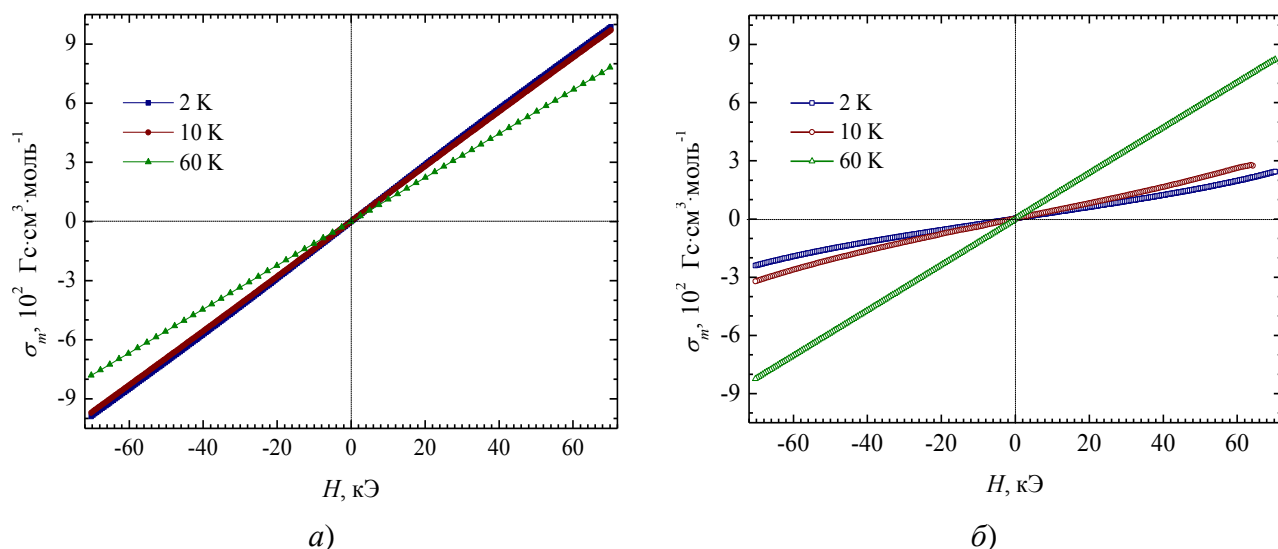


Рисунок 5.12 – Полевые зависимости намагниченности соединения  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$  измеренные при температурах 2 К; 10 К; и 60 К, вдоль кристаллографической оси- $a$  – ОН (а) и оси- $c$  – ОЛН (б).

На рисунке 5.13 показаны полевые зависимости намагниченности  $\text{LiNiPO}_4$  измеренные

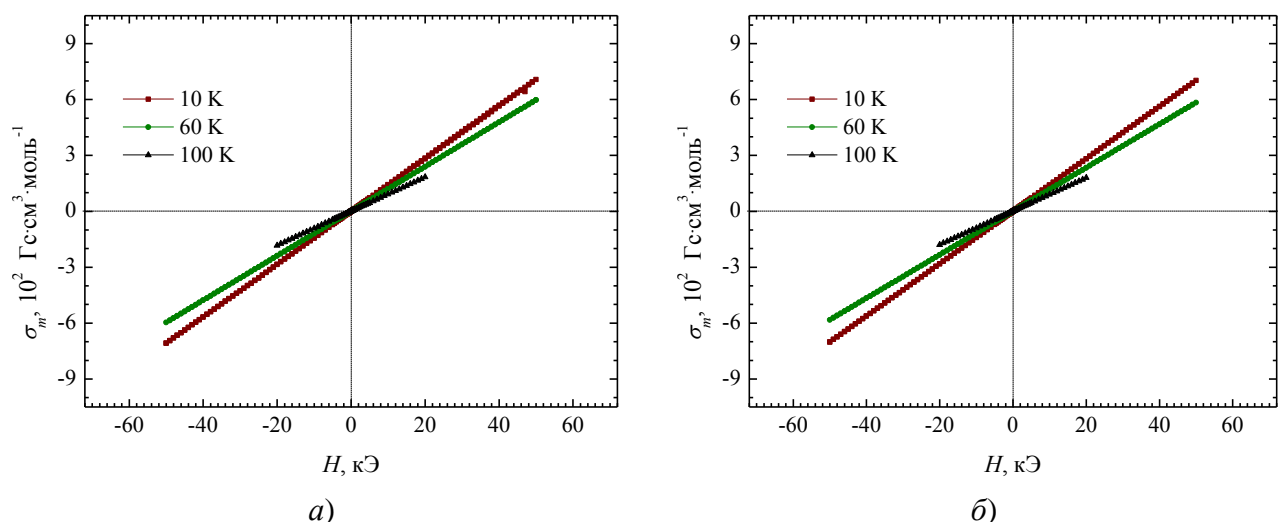


Рисунок 5.13 – Полевые зависимости намагниченности соединения  $\text{LiNiPO}_4$  измеренные при температурах 10 К; 60 К; и 100 К, вдоль кристаллографической оси- $a$  – ОН (а) и оси- $b$  – ОТН (б).

при температурах 10 К; 60 К; и 100 К, вдоль кристаллографической оси-*a* и оси-*b*, поведение намагниченности линейно и одинаково, также соответствует осям трудного намагничивания соединений на основе литий-никель ортофосфата. С ростом температуры величина намагниченности (наклон зависимости) уменьшается. Измерения полевых зависимостей намагниченности остальных соединений не производились.

### 5.3. Магнитная структура соединений

Литий-никель ортофосфаты  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ , выделяются наличием узкой области температур ( $T_{C-IC} < T \leq T_N$ ) существования несоизмеримой (IC) антиферромагнитной структуры (в отсутствии магнитного поля). Замещение 10 % ионов никеля ионами кобальта – понижает температуру перехода соизмеримая – несоизмеримая антиферромагнитная структура с  $T_{IC-C} = 20.7(2)$  К до  $T_{IC-C} = 20.3(2)$  К и температуру Нееля с  $T_N = 21.8(2)$  К до  $T_N = 21.2(2)$  К, а замещение ионами марганца – повышает до  $T_{IC-C} = 22.9(2)$  К и  $T_N = 23.3(2)$  К.

В несоизмеримой фазе в отсутствии внешнего поля, магнитные моменты 3d-переходного металла соединений на основе  $\text{LiNiPO}_4$  имеют только компоненту-*c* магнитного момента с максимальным значением  $\mu_{4c} \approx (0, 0, 1.2) \mu_B$  [54]. При этом формируется магнитная структура (см. рисунок 5.14) с ближним антиферромагнитным упорядочением вдоль оси-*c*, и дальним магнитным порядком по типу поперечной спиновой волны, которая распространяется вдоль оси-*b*. Волновой вектор равен  $k_{IC} = (0, q, 0)$ , где  $q = (0.07-0.16)$ . При температурах  $T \leq T_{C-IC}$  существует соизмеримая антиферромагнитная структура с волновым вектором  $k_C = 0$  и величиной магнитного момента  $\mu_{4c} \approx (0.3(1), 0, 2.2(2)) \mu_B$ . Магнитоэлектрические свойства наблюдаются только в магнитном состоянии с соизмеримой антиферромагнитной структурой [50].

Это подтверждается, например, тем, что в соединении  $\text{LiMnPO}_4$ , спонтанная поляризация возникает при переходе ( $T_N \approx 33.4$  К) из парамагнитного состояния в антиферромагнитную структуру с  $k_C = 0$  [57].

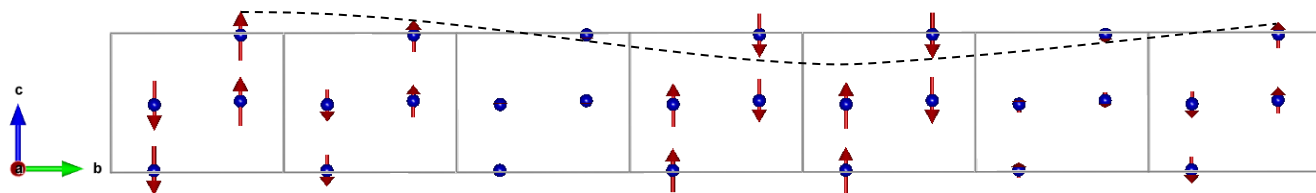


Рисунок 5.14 – Схематическое представление несоизмеримой магнитной структуры (поперечная спиновая волна) соединений на основе  $\text{LiNiPO}_4$ , при температуре  $T \approx 21$  К и  $H = 0$ , волновым вектор  $k_{IC} = (0, q, 0)$ . Величина  $q = 0.14$  (при 21.0 К), взята из работы [54], соответствует, примерно, 7 элементарным кристаллическим ячейкам или периоду волны  $\lambda \approx 42 \text{ \AA}$ , часть которой обозначена пунктирной линией, максимальная величина магнитного момента  $\mu_z = 1.2 \mu_B$ .

На рисунке 5.15 схематично приведены магнитные структуры соединений:  $\text{LiNiPO}_4$  ( $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ ),  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$  в соизмеримом состоянии ( $k_C = 0$ ). Магнитная структура в

соизмеримом состоянии для соединений  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$  получена нами ранее на поликристаллических образцах с помощью рассеяния нейтронов и подробно описана в нашей совместной работе с Н.В. Урусовой [132]. Магнитные моменты ионов 3d-переходных металлов в позиции 4с ориентированы антиферромагнитно вдоль оси-с для  $\text{LiNiPO}_4$ , и равны  $\mu_{4c} \approx (0.3(1), 0, 2.2(2)) \mu_B$  [54]; вдоль оси-с для  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$  и величиной магнитного момента  $\mu_{4c} \approx (0, 0, 2.2(3)) \mu_B$  при  $T \approx 4.4$  К [132]; вдоль оси-*b* для  $\text{LiCoPO}_4$  и величиной  $\mu_{4c} \approx (0, 4.19, 0.01) \mu_B$  при  $T \approx 10$  К [53]; вдоль оси-*a* для  $\text{LiMnPO}_4$  и  $\mu_{4c} \approx (4.15(3), 0, 0) \mu_B$  при  $T \approx 3.5$  К [132].

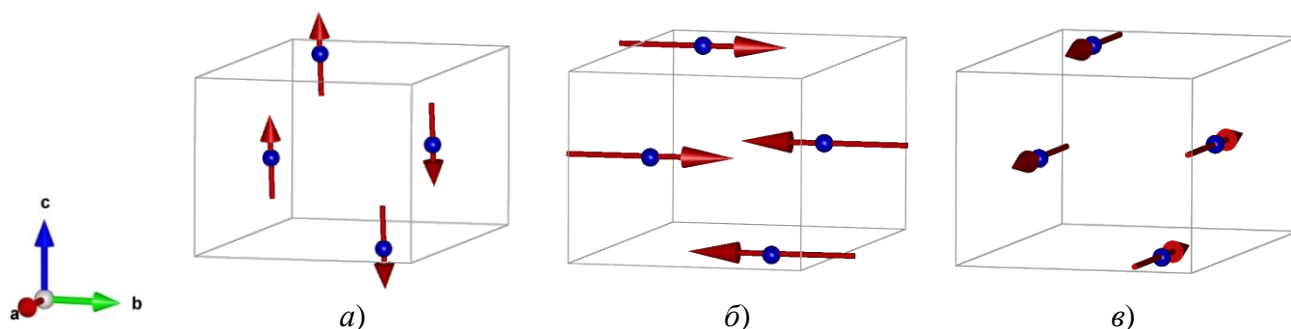


Рисунок 5.15 – Схематическое представление соизмеримой (волновой вектор  $k_c = 0$ ) антиферромагнитной структуры соединений: (а)  $\text{LiNiPO}_4$  ( $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ ) с величиной магнитного момента  $\mu_{4c} \approx (0, 0, 2.2(3)) \mu_B$  при  $T \approx 4.4$  К [132]; (б)  $\text{LiCoPO}_4$   $\mu_{4c} \approx (0, 4.19, 0.01) \mu_B$  при  $T \approx 10$  К [53]; (в)  $\text{LiMnPO}_4$   $\mu_{4c} \approx (4.15(3), 0, 0) \mu_B$  при  $T \approx 3.5$  К [132].

На рисунке 5.16 показаны температурные зависимости величины среднего магнитного момента ионов 3d-переходных металлов в 4с позиции для соединений  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$  и  $\text{LiMnPO}_4$ . С ростом температуры до  $T_N \approx 36(5)$  К, величина момента ионов Мп монотонно уменьшается от  $4.15(3) \mu_B$  до нуля в  $\text{LiMnPO}_4$  и от  $2.2(3) \mu_B$  до нуля при  $T_N \approx 21(2)$  К в  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ . Оценка температуры Нееля в случае  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$  близка к величине  $T_N = 21.2(2)$  К, полученной из магнитометрических измерений (см. раздел 5.1.1), а для  $\text{LiMnPO}_4$  значение  $T_N$  завышена на  $\sim 2.6$  К.

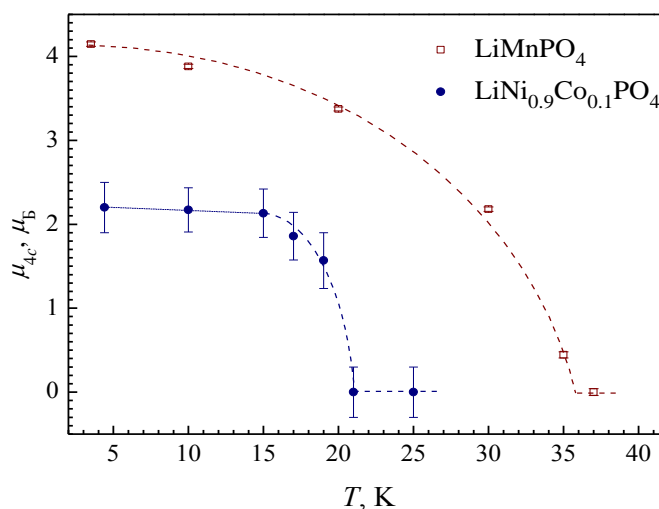


Рисунок 5.16 – Температурные зависимости величины среднего магнитного момента 4с позиции соединений  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$  и  $\text{LiMnPO}_4$ .

#### 5.4. Тепловые свойства $\text{LiNiPO}_4$ и $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$

В отсутствие внешнего магнитного поля нами были получены температурные зависимости полной теплоемкости при постоянном давлении ( $C_n$ ) монокристалла  $\text{LiNiPO}_4$ , массой 8.811 мг, в диапазоне (2–400) К в режиме нагревания (образец 1) с шагом по температуре  $\sim 2$  К, см. рисунки 5.17а и 5.17б. Излом зависимости в районе  $T_N \approx (22 \pm 2)$  К связан с переходом из антиферромагнитного в парамагнитное состояние. Также, на рисунках 5.17а и 5.17б, приведены температурные зависимости теплоемкости соединения  $\text{LiNiPO}_4$  (образец 2), измеренные, с меньшим шагом по температуре  $\sim 0.1$  К.

Экспериментальные данные теплоемкости для монокристалла  $\text{LiNiPO}_4$  массой 31.32 мг, измеренные с меньшим шагом  $\sim 0.1$  К были получены, чтобы выяснить сопровождается ли изменение магнитного состояния (вблизи несоизмеримой АФМ структуры) соединений на основе  $\text{LiNiPO}_4$  изменением тепловых свойств. На рисунках 5.17в и 5.17г, приведены температурные зависимости теплоемкости соединения  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ , измеренные, с шагом по температуре  $\sim 0.1$  К (масса монокристалла 12.44 мг).

Общую теплоемкость соединений  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Ni}; \text{Ni/Co}$ ) можно представить, как сумму трех вкладов – магнитного ( $C_{\text{магн.}}$ ), электронного ( $C_{\text{эл.}}$ ) и решеточного ( $C_{\text{реш.}}$ ). В области вблизи магнитного фазового перехода (при  $T < 60$  К) выполнена частичная интерполяция и оценены  $C_{\text{эл.}}$  +  $C_{\text{реш.}}$  вклады в теплоемкость, по методике [134, 135]:

$$C_n = C_{\text{магн.}} + \gamma T + aT^3 + bT^5 + cT^7, \quad (5.2)$$

где  $\gamma$  – коэффициент линейной (электронной) теплоемкости. Для определения немагнитных вкладов  $C_{\text{реш.}}$  и  $C_{\text{эл.}}$  был произведен подбор параметров  $\gamma$ ,  $a$ ,  $b$  и  $c$  так, чтобы экспериментальная кривая  $C_n(T)$  в диапазонах температур (2–5) К и (40–60) К совпадала с теоретически рассчитанной кривой решеточного и электронного вкладов в теплоемкость. Оптимальные параметры, при которых достигается наилучшее описание вкладов в теплоемкость, приведены в таблице 5.4. Аппроксимация линейной части температурной зависимости полной теплоемкости  $C_n$  соединения  $\text{LiNiPO}_4$  в диапазоне температур (2–6) К, позволяет вычислить коэффициент электронной теплоемкости. Коэффициент пропорциональности  $a$ , согласно [135], позволяет дать оценку величины температуры Дебая соединений  $\text{LiMPO}_4$  по формуле (5.3):

$$\theta_D = \left( \frac{7N_A k_B 12\pi^4}{5a} \right)^{1/3}, \quad (5.3)$$

где  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> – число Авогадро,  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – константа Больцмана. Температура Дебая составляет  $\theta_D = 440$  К. Оцененные нами температуры Дебая (см. таблицу 5.4) для соединений  $\text{LiNiPO}_4$ , и  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$  близки к  $\theta_D = 470$  К приведенной в [135] для соединения  $\text{LiCoPO}_4$ .

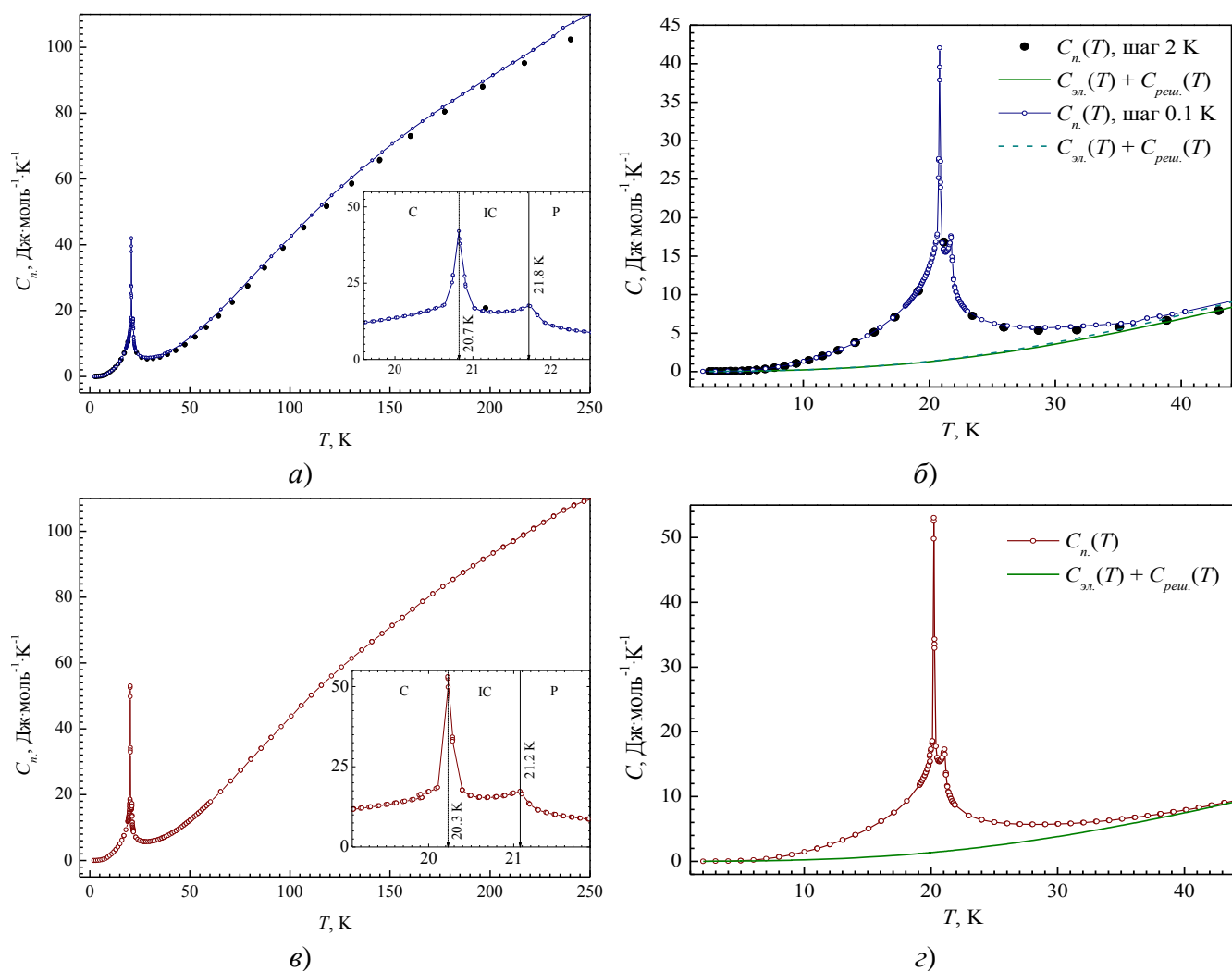


Рисунок 5.17 – (а) и (б) Температурные зависимости полной теплоемкости соединений  $\text{LiNiPO}_4$ , экспериментальные данные для образца 1 – точки и образца 2 – сплошная линия с точками, и линии – расчетные зависимости электрон-решеточного  $C_{эл.} + C_{реш.}$  вкладов в теплоемкость; (в) и (г) те же зависимости для соединения  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ .

Таблица 5.4 – Уточненные параметры ( $\gamma$ ,  $a$ ,  $b$  и  $c$ ) описания экспериментальных зависимостей теплоемкости от температуры для соединений  $\text{LiNiPO}_4$  и  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ , температуры МФП из соизмеримой в несоизмеримую ( $T_{C-IC}$ ) АФМ структуру и из АФМ в парамагнитное состояние ( $T_N$ ), оценка температуры Дебая ( $\theta_D$ ) и изменение магнитного вклада в энтропию ( $\Delta S_{магн.}$ ).

Параметр	$\text{LiNiPO}_4$ (образец 1)	$\text{LiNiPO}_4$ (образец 2)	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$
$\gamma$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-2</sup>	$7 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$
$a$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-4</sup>	$1.60 \cdot 10^{-4}$	$1.68 \cdot 10^{-4}$	$1.70 \cdot 10^{-4}$
$b$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-6</sup>	$-4.5 \cdot 10^{-8}$	$-4.5 \cdot 10^{-8}$	$-4.5 \cdot 10^{-8}$
$c$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-8</sup>	$5.7 \cdot 10^{-12}$	$5.7 \cdot 10^{-12}$	$5.7 \cdot 10^{-12}$
$\theta_D$ , К	$440 \pm 4$	$433 \pm 4$	$431 \pm 4$
$T_{C-IC}$ , К	$22 \pm 2$	$20.7 \pm 0.2$	$20.3 \pm 0.2$
$T_N$ , К	$22 \pm 2$	$21.8 \pm 0.2$	$21.2 \pm 0.2$
$\Delta S_{магн.}^{экс.}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	5.96	6.20	6.36
$\Delta S_{магн.}^{теор.}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	9.13	9.13	9.40

На рисунке 5.18 построены зависимости магнитного вклада в теплоемкость ( $C_{\text{магн.}}$ ) и магнитного вклада в энтропию ( $S_{\text{магн.}}$ ) соединений  $\text{LiMPO}_4$  от температуры, рассчитанные по формулам (5.4) и (5.5), соответственно. Зависимости магнитного вклада в теплоемкость  $\text{LiMPO}_4$  от температуры при детальном исследовании (измерении с шагом по температуре  $\sim 0.1$  К), содержат два пика связанные с МФП, при измерении теплоемкости на нагрев, из соизмеримой АФМ структуры в несоизмеримую АФМ фазу и далее в парамагнитное состояние (см. таблицу 5.4). Локальные максимумы на зависимостях теплоемкости совпадают с критическими точками МФП, определенные нами ранее, из магнитометрических измерений (см. раздел 5.2).

$$C_{\text{магн.}} = C_{\text{полн.}} - (C_{\text{эл.}} + C_{\text{реш.}}), \quad (5.4)$$

$$S_{\text{магн.}} = \int_0^T \frac{C_{\text{магн.}}}{T} dT, \quad (5.5)$$

Экспериментальная оценка изменения магнитного вклада в энтропию дает величину  $\Delta S_{\text{магн.}}^{\text{экс.}} = 5.96 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . Теоретическая оценка изменения магнитного вклада в энтропию  $\Delta S_{\text{магн.}}^{\text{теор.}}$  соединений  $\text{LiMPO}_4$  может быть рассчитана с помощью соотношений (5.6) и (5.7).

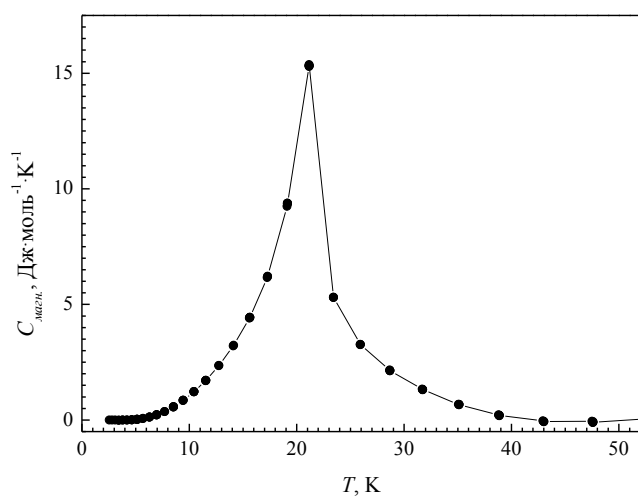
$$\Delta S_{\text{магн.}}^{\text{теор.}}[\text{LiNiPO}_4] = R \cdot \ln(2S + 1), \quad (5.6)$$

$$(\Delta S_{\text{магн.}}^{\text{теор.}})^2[\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4] = 0.9(\Delta S_{\text{магн.}}^{\text{теор.}})^2[\text{LiNiPO}_4] + 0.1(\Delta S_{\text{магн.}}^{\text{теор.}})^2[\text{LiCoPO}_4], \quad (5.7)$$

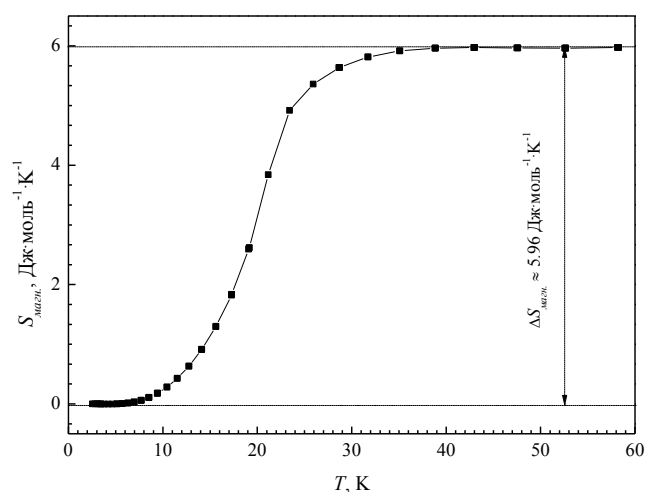
где  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная  $8.314462 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ,  $S$  – спиновое квантовое число иона 3d-металла, равное  $S[\text{Ni}^{2+}-3d^8] = 1$ ,  $S[\text{Co}^{2+}-3d^7] = 3/2$ . В результате, экспериментальная оценка изменения магнитного вклада в энтропию для образца 1  $\text{LiNiPO}_4$  составляет,  $\sim 65\%$  теоретического значения, для образца 2  $\text{LiNiPO}_4$  и  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ , оценка составляет  $\sim 68\%$ , следовательно, это позволяет рассматривать проведенное сравнение как удовлетворительное. Полученная экспериментальная оценка изменения магнитного вклада в энтропию для  $\text{LiNiPO}_4$ , на основе измерений теплоемкости с шагом по температуре  $\sim 0.1$  К, ближе на  $3\%$  к теоритическому значению, по сравнению с результатами, полученными для измерений теплоемкости с шагом по температуре  $\sim 2$  К.

Изменение магнитного состояния соединений  $\text{LiNiPO}_4$  и  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$  сопровождается изменением тепловых свойств. Магнитный фазовый переход из соизмеримой АФМ структуры в состояние с несоизмеримой структурой сопровождается скачком на зависимости теплоемкости от температуры с максимальным значением теплоемкости в точке перехода ( $T_{\text{C-IC}}$ ). Переход в парамагнитное состояние сопровождается перегибом зависимости теплоемкости от температуры при температуре Нееля ( $T_N$ ).

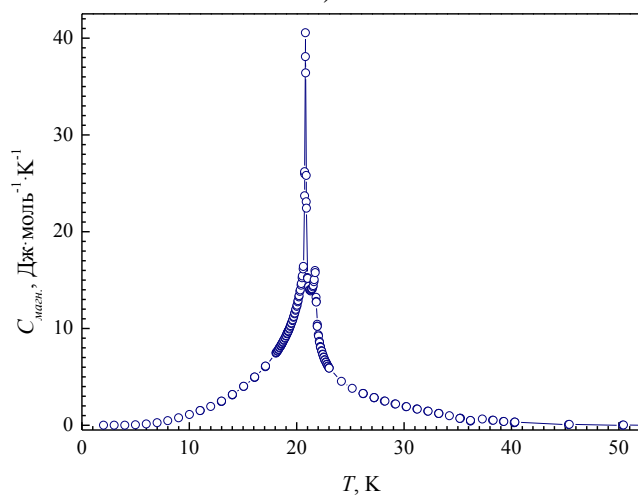




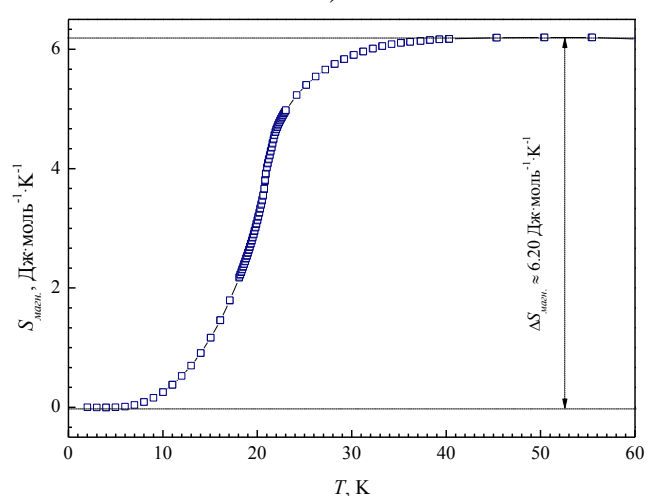
а)



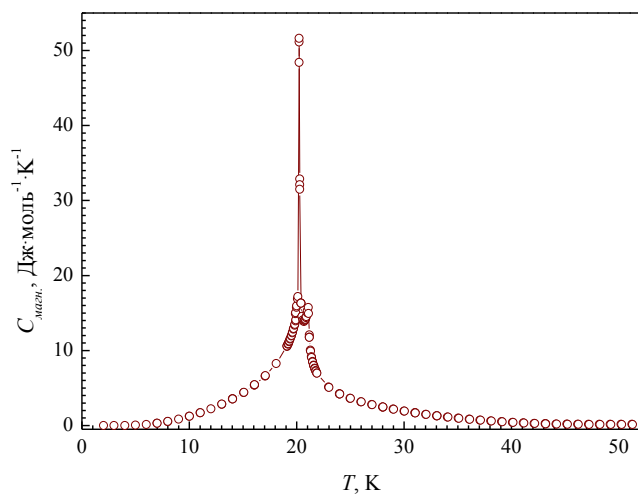
б)



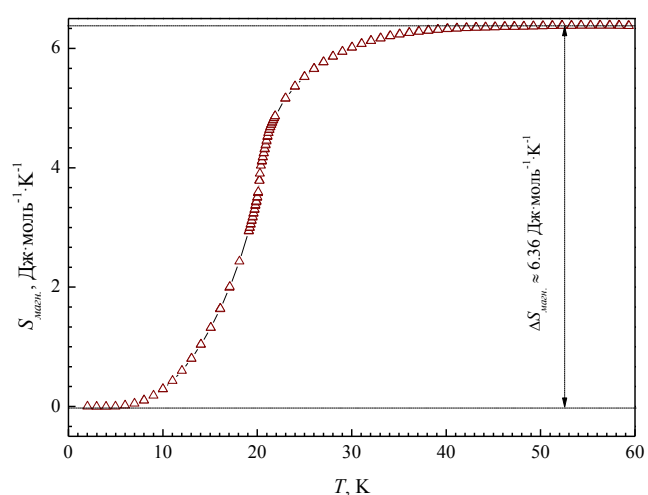
в)



г)



д)



е)

Рисунок 5.18 – Зависимости от температуры:  $C_{\text{магн.}}$  – магнитного вклада в теплоемкость (а) и  $S_{\text{магн.}}$  – магнитного вклада в энтропию (б) соединения  $\text{LiNiPO}_4$ , образец 1; (в) и (г) тоже для  $\text{LiNiPO}_4$ , образец 2; (д) и (е) тоже для соединения  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ , соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 5

Проведена структурная аттестация монокристаллов  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ , уточнены параметры кристаллической структуры. Выполнены измерения зависимостей намагниченности от температуры и установлены температуры переходов парамагнетик – несоизмеримая фаза – соизмеримая фаза и парамагнетик – соизмеримая фаза. Изучено влияние допирования ионами кобальта, и марганца на область существования несоизмеримой фазы. Получены температурные зависимости теплоемкости соединений  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ , даны оценки коэффициента электронной теплоемкости, температуры Дебая и изменения магнитного вклада в энтропию.

Исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости допированных соединений  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$  и  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ . Установлено, что допирование кобальтом понижает температуру перехода соизмеримая – несоизмеримая антиферромагнитная структура с  $T_{IC-C} = 20.7(2)$  К до  $T_{IC-C} = 20.3(2)$  К и температуру Нееля с  $T_N = 21.8(2)$  К до  $T_N = 21.2(2)$  К, а допирование марганцем, напротив повышает до  $T_{IC-C} = 22.9(2)$  К и  $T_N = 23.3(2)$  К. Подтверждено, что переход из парамагнитного состояния в  $\text{LiMnPO}_4$  осуществляется сразу в соизмеримую АФМ структуру при температуре  $T_N = 33.4(2)$  К.

Обнаружено, что температурные зависимости теплоемкости  $\text{LiNiPO}_4$  и  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$  содержат два пика, связанных со спонтанными магнитными переходами из соизмеримой АФМ структуры в несоизмеримую АФМ фазу и далее в парамагнитное состояние. Проведена оценка магнитного вклада в теплоемкость соединений  $\text{LiNiPO}_4$  и  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ . Рассчитан коэффициент электронной теплоемкости  $\gamma = 7 \cdot 10^{-3}$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-2</sup> для соединения  $\text{LiNiPO}_4$ , оценена температура Дебая  $\theta_D = 433(4)$  К и изменение магнитного вклада в энтропию  $\Delta S_{\text{магн.}}^{\text{экс.}} = 6.20$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, и для соединения  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$   $\gamma = 7 \cdot 10^{-3}$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-2</sup>,  $\theta_D = 431(4)$  К и  $\Delta S_{\text{магн.}}^{\text{экс.}} = 6.36$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

## ГЛАВА 6. СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

Феррит висмута – наиболее интенсивно исследуемый мультиферроик [76], что объясняется его потенциальным применением в системах записи информации и в качестве датчиков магнитного поля. Наличие спиновой циклоиды и ближнего антиферромагнитного упорядочения приводит в  $\text{BiFeO}_3$  к тому, что средние по объему значения намагниченности в феррите висмута приближается к нулю. В отсутствие спиновой циклоиды в феррите висмута проявляется большой линейный магнитоэлектрический эффект [79]. Существует несколько вариантов подавления несоизмеримой магнитной структуры, например: при приложении внешнего магнитного поля [7, 80], или в результате структурных фазовых переходов, вызванных например частичным замещением ионов  $\text{Bi}$  ионами  $\text{La}$  [81–83], ионов  $\text{Fe}$  – ионами  $\text{Mn}$  [84] или  $\text{Dy}$  [85]. С другой стороны допирование позволяет минимизировать содержание примесных фаз [86], и может индуцировать состояние со спонтанной намагниченностью.

Итак, задачей нашей работы является экспериментальное исследование кристаллической структуры и магнитного упорядочения соединений, на основе феррита висмута в исходном состоянии и после облучения быстрыми нейтронами.

### 6.1. Феррит висмута легированный титанатом бария

#### 6.1.1 Кристаллическая структура $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$

На рисунке 6.1 показаны экспериментальные нейтронограммы мультиферроика  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$  при 300 К, 400 К, 500 К и 600 К. Как видно, магнитные пики (003) и (113)

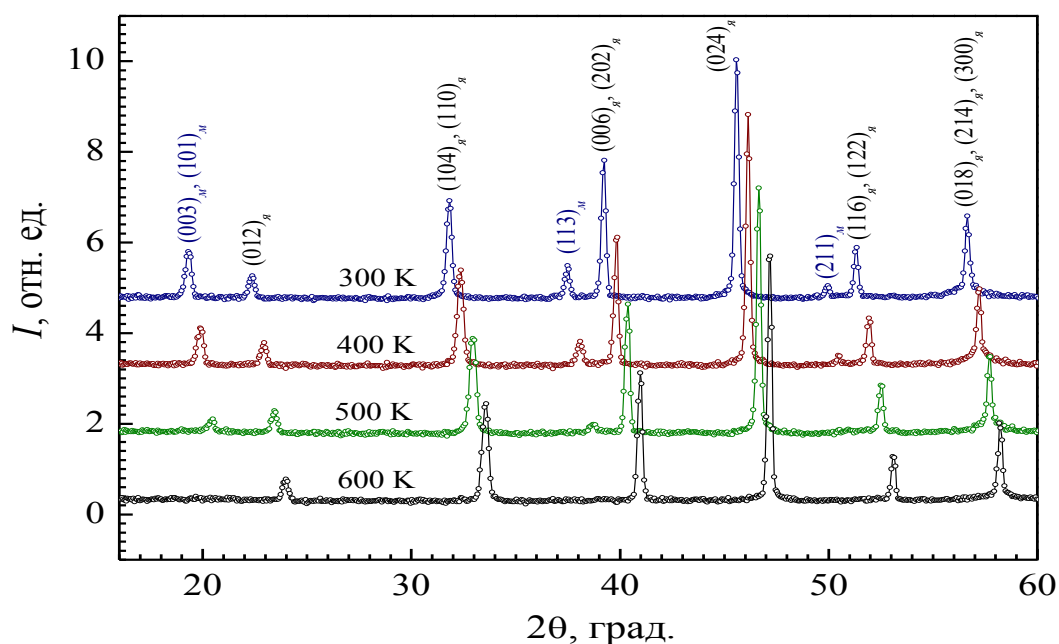


Рисунок 6.1 – Начальные участки экспериментальных нейтронограмм  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$  при температурах 300, 400, 500 и 600 К, длины волн нейтронов  $\lambda = 1.5395 \text{ \AA}$ , в скобках – Брэгговские рефлексы, подстрочные *я* и *м* индексы отмечают ядерные и магнитные отражения. Для наглядности, нейтронограммы смещены по углу  $2\theta$ .

уменьшаются с ростом температуры и полностью исчезают при 600 К. Во всем исследованном температурном интервале кристаллическая структура образца хорошо описывается в рамках ромбоэдрической пространственной группы  $R3c$ . В качестве примера расчета, на рисунке 6.2 приведена расчетная и экспериментальная нейтронограммы при температуре 300 К.

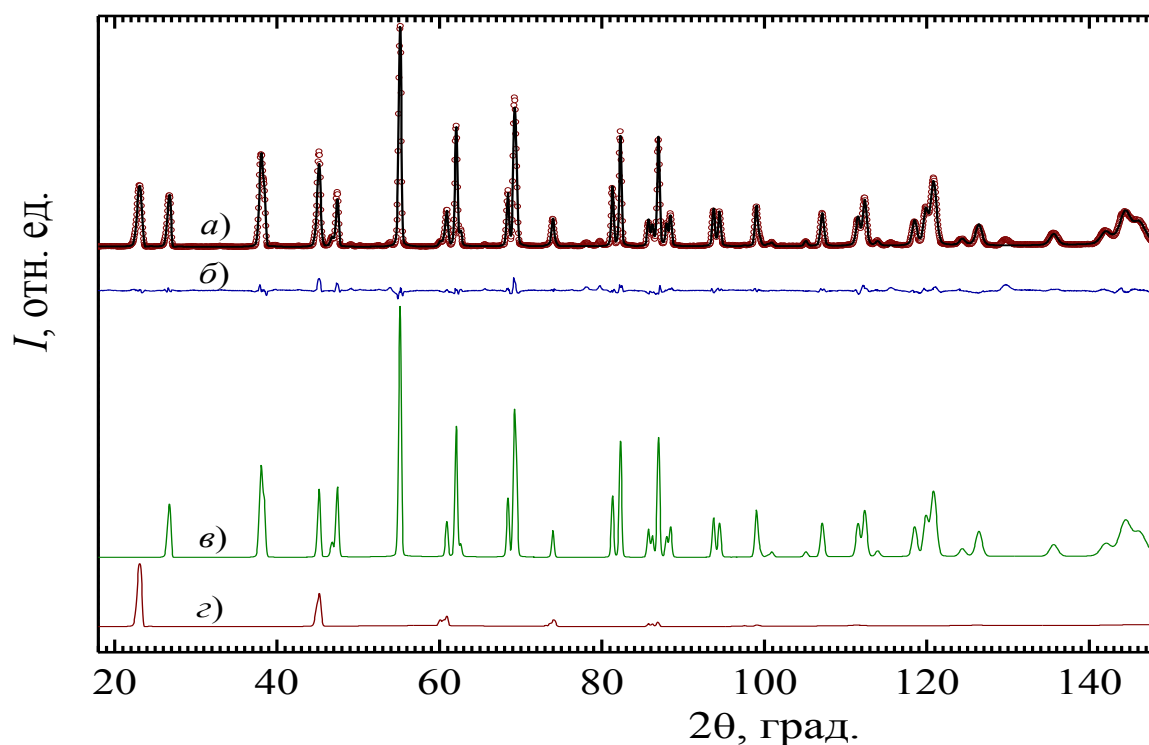


Рисунок 6.2 – (а) Экспериментальная (точки), расчетная (линия) нейтронограммы  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ , (б) разность между ними, (в) дифрактограмма ядерного рассеяния на  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ , (г) дифрактограмма магнитного рассеяния на  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ . Нейтронограмма получена при  $T = 300$  К,  $\lambda = 1.835$  Å.

На рисунке 6.3 показаны температурные зависимости параметров элементарной ячейки (в

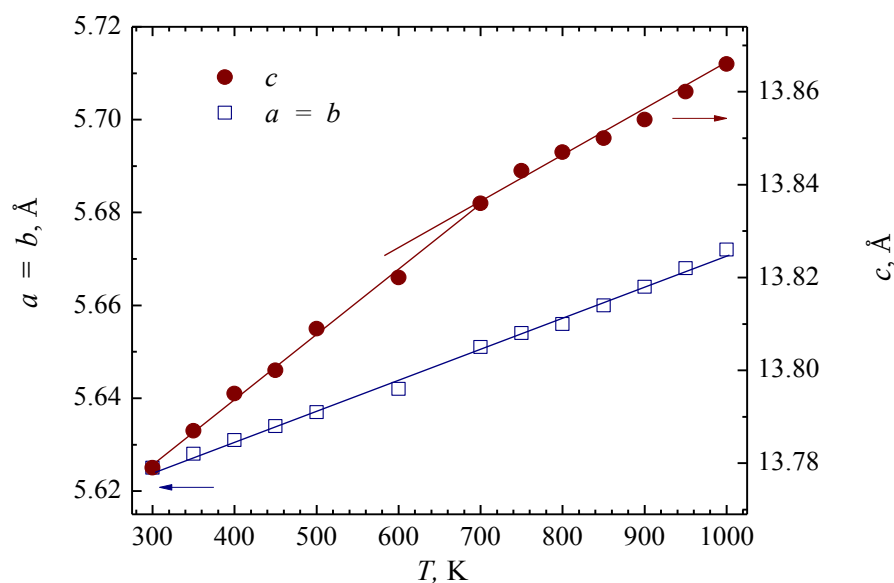


Рисунок 6.3 – Температурные зависимости параметров  $a = b$  и  $c$  элементарной ячейки мультиферроика  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ .

гексагональной установке)  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ . С ростом температуры от 300 К до 1000 К элементарная ячейка расширяется: параметр  $c$  увеличивается с 13.7790(4) Å до 13.866(1) Å, а параметр  $a = b$  возрастает с 5.6250(5) Å до 5.6720(8) Å. В области температур (600–700) К наблюдается излом в температурной зависимости параметра  $c$ , связанный с переходом в парамагнитное состояние.

На рисунке 6.4 представлено схематическое изображение  $R3c$  элементарной ячейки полиэдрической структуры мультиферроика  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$  при 300 К. Ионы Ba размещаются в

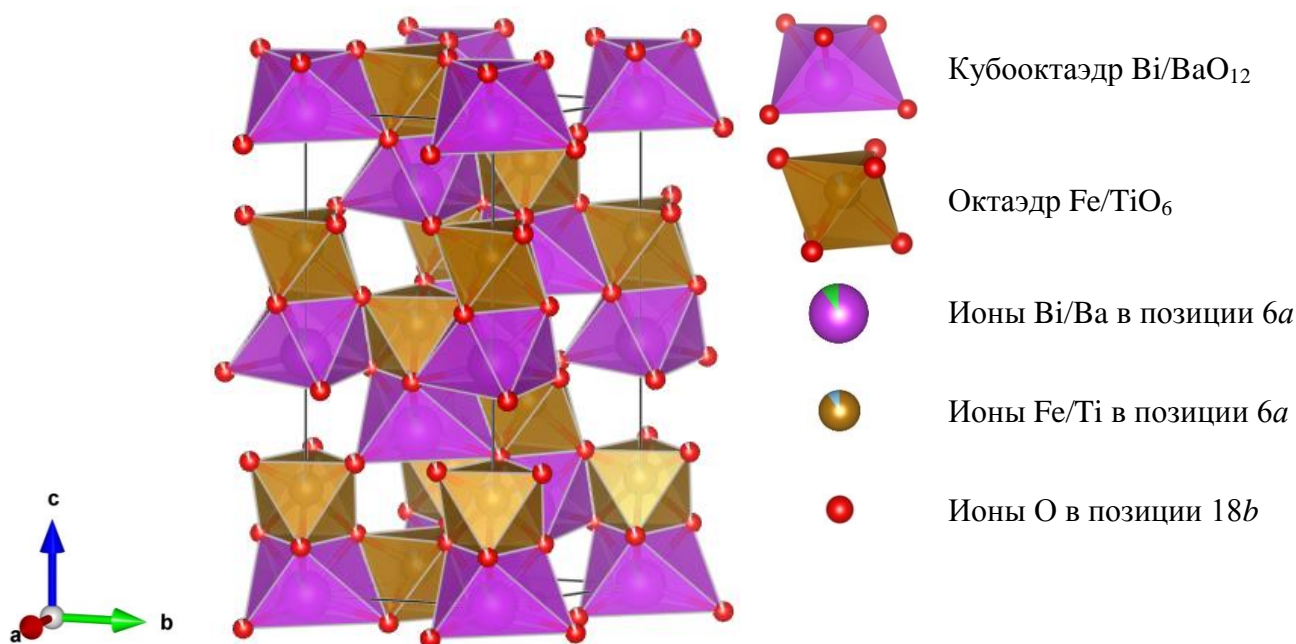


Рисунок 6.4 – Схематическое изображение  $R3c$  элементарной ячейки полиэдрической структуры мультиферроика  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$  при 300 К.

Таблица 6.1 – Уточненные параметры кристаллической структуры (параметры элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$ ;  $x$ ,  $y$ ,  $z$  – координаты ионов) мультиферроика  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$  в интервале температур (300–1000) К.

$T$ , К	$a = b$ , Å	$c$ , Å	$z(\text{Fe})_{6a}$	$x(\text{O})_{18b}$	$y(\text{O})_{18b}$	$z(\text{O})_{18b}$
300	5.625(1)	11.250(1)	0.259(1)	0.504(1)	0.041(1)	1.002(1)
350	5.628(1)	11.258(1)	0.259(1)	0.505(1)	0.042(1)	1.002(1)
400	5.631(1)	11.266(1)	0.260(1)	0.505(1)	0.041(1)	1.002(1)
450	5.634(1)	11.271(1)	0.258(1)	0.504(1)	0.041(1)	1.002(1)
500	5.637(1)	11.280(1)	0.255(1)	0.503(1)	0.041(1)	1.002(1)
600	5.642(1)	11.291(1)	0.257(1)	0.504(1)	0.041(1)	1.001(1)
700	5.651(1)	11.307(1)	0.259(1)	0.503(1)	0.042(1)	0.999(1)
750	5.654(1)	11.314(1)	0.256(1)	0.502(1)	0.044(1)	0.999(1)
800	5.656(1)	11.318(1)	0.253(1)	0.499(1)	0.044(1)	0.999(1)
850	5.660(1)	11.321(1)	0.254(1)	0.499(1)	0.044(1)	1.001(1)
900	5.664(1)	11.325(1)	0.252(1)	0.498(1)	0.043(1)	1.002(1)
950	5.668(1)	11.331(1)	0.256(1)	0.498(1)	0.044(1)	1.002(1)
1000	5.672(1)	11.337(1)	0.253(1)	0.497(1)	0.046(1)	1.002(1)

подрешетке Bi, занимающего позицию *6a* с координатами (0, 0, 0); ионы Ti и Fe заполняют позицию *6a* с координатами (0, 0, *z*); а ионы O занимают узлы *18b* с координатами (*x*, *y*, *z*). В октаэдрах Fe/TiO<sub>6</sub> ионы Fe/Ti смещены относительно центров октаэдров. Эти октаэдры связаны между собой через общие ионы кислорода. В таблице 6.1 приведены температурные зависимости структурных параметров ионов, образующих октаэдры.

Для ионов Fe/Ti компонента *z* уменьшается с ростом температуры, для ионов кислорода компонента *x* также понижается с температурой, но, компонента *y* увеличивается. У компоненты *z* имеется минимум в интервале температур от 600 К до 850 К.

### 6.1.2 Магнитная структура Bi<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>

На рисунке 6.5 показана температурная зависимость среднего магнитного момента ионов Fe в позиции *6a*. Зависимость имеет вид характерный для МФП второго рода. Видно, что средний магнитный момент уменьшается от 3.32(3)  $\mu_B$  при 300 К до нуля при ~600 К. Допирование феррита висмута ионами Ba и Ti в подрешетки Bi и Fe, соответственно, можно рассматривать, как разбавление BiFeO<sub>3</sub> ферроэлектрическим титанатом бария (BaTiO<sub>3</sub>). Десяти процентное допирование BiFeO<sub>3</sub> титанатом бария при 300 К, приводит к уменьшению намагниченности ионов Fe примерно на ~0.5  $\mu_B$ , хотя в пересчете на концентрацию ионов Fe, и в границах погрешности измерения, величины совпадают. Установлено, что 10 % допирование BiFeO<sub>3</sub> титанатом бария понижает температуру Нееля с 643 К [76] до 600 К.

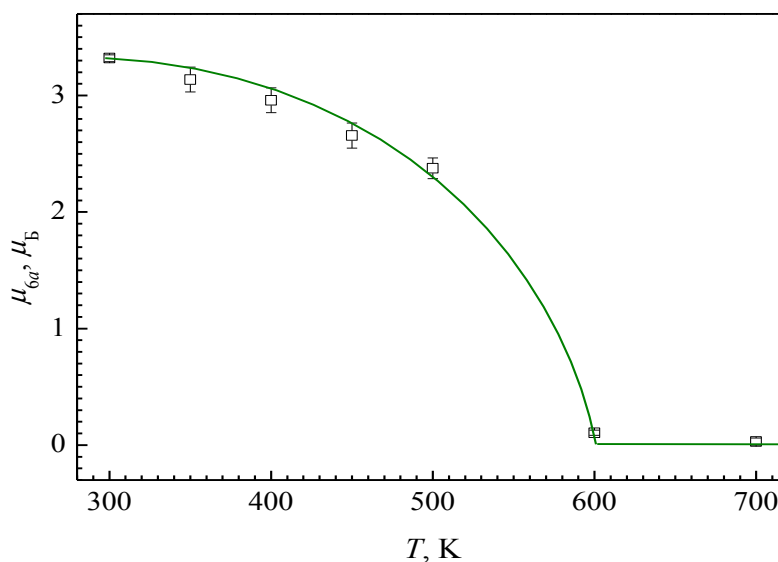


Рисунок 6.5 – Температурная зависимость среднего магнитного момента ионов Fe в позиции *6a* для соединения Bi<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>.

На рисунке 6.6 схематично показана магнитная структура мультиферроика Bi<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> при 300 К. Магнитные моменты ионов железа упорядочены антиферромагнитно, имеют проекцию магнитного момента на базисную плоскость равную, при *T* = 300 К

$\mu_{ab} = 2.84(7) \mu_B$  и проекцию на ось-с  $\mu_c = 1.7(1) \mu_B$ . В пределах разрешающей способности нейтронного дифрактометра, на котором проводились измерения, можно считать, что волновой вектор магнитной структуры  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$  равен  $\mathbf{k} = 0$ . Это согласуется с малой величиной волнового вектора  $\mathbf{k} \approx (0.0045, 0.0045, 0)$  в  $\text{BiFeO}_3$  [84].

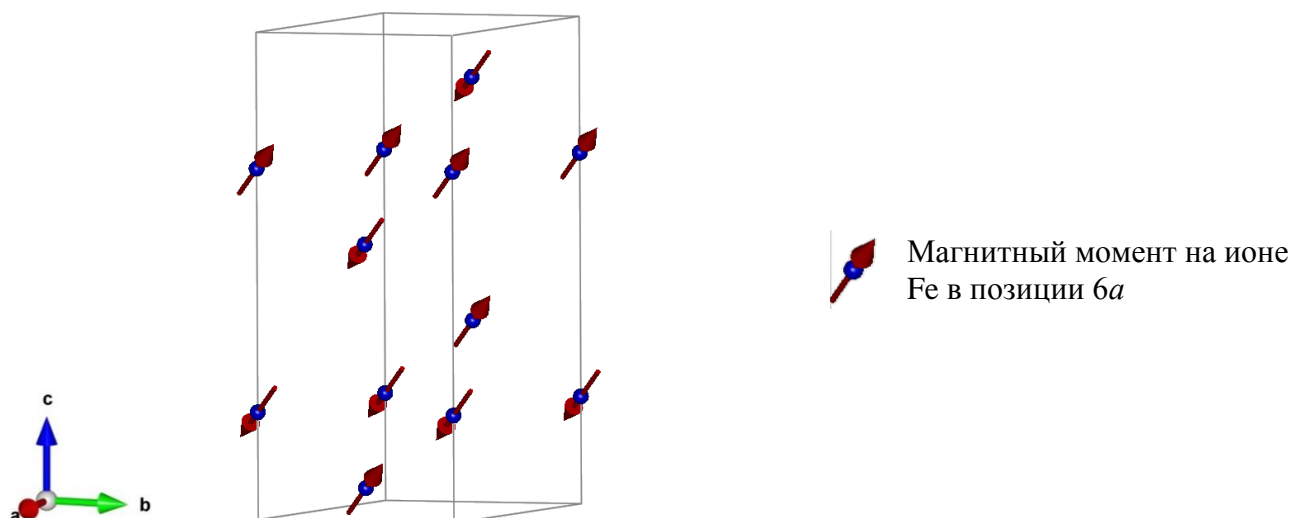


Рисунок 6.6 – Схематическое изображение антиферромагнитной структуры мультиферроика  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$  при 300 К.

## 6.2. Влияние облучения быстрыми нейтронами на кристаллическую структуру и магнитные свойства мультиферроика $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

### 6.2.1 Рентгенограммы соединения $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

Участок дифрактограммы, содержащий рефлексы примесных фаз, приведен на рисунок 6.7б в увеличенном масштабе. Из расчета рентгенограмм (см. рисунок 6.8) установлено, что до облучения в образце  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  присутствовали (кроме основной фазы) две примесные фазы:  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . После облучения быстрыми нейтронами доля этих примесных фаз значительно уменьшилось (см. рисунок 6.7б и рисунок 6.9).

Следовательно, облучение быстрыми нейтронами подавляет примесные фазы в образце  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ . Такой же эффект, как показано в работе [90] наблюдается при облучении высокоэнергичными, следовательно, с помощью облучения нейтронами (электронами, или многозарядными ионами) можно улучшать фазовый состав образцов мультиферроиков на основе  $\text{BiFeO}_3$ . Тем не менее, следует подчеркнуть, что облучение ионами воздействует на состояние образца только вблизи его поверхности, тогда как нейтроны изменяют фазовый состав во всем объеме образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ .

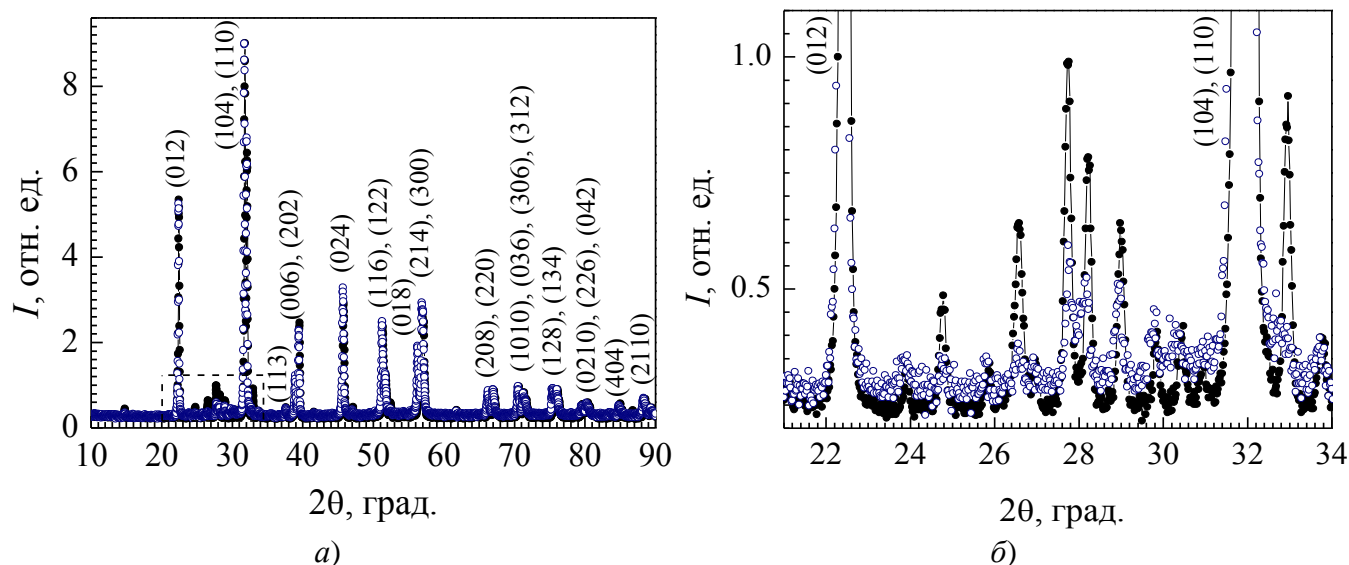


Рисунок 6.7 – (а) Экспериментальные рентгенограммы для необлученного образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  (темные кружки) и образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  облученного до флюенса  $4.6 \cdot 10^{19} \text{ н/см}^2$  (светлые кружки), в скобках приведены индексы рефлексов основной фазы. (б) В увеличенном масштабе приведен участок рентгенограммы, содержащий рефлексы примесных фаз. Рентгенограммы получены при  $T = 297 \text{ К}$ , излучение  $\text{Cu-K}_\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ .

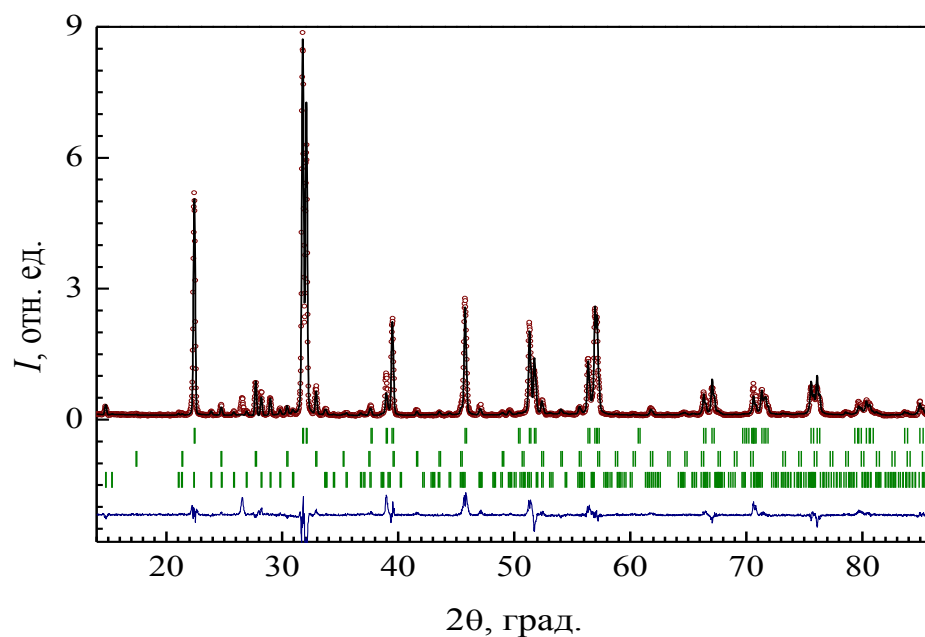


Рисунок 6.8 – Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) рентгенограммы необлученного образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  ( $\Phi = 0$ ). Верхний ряд штрихов – угловые положения рефлексов основной фазы, средний и нижний – угловые положения рефлексов примесных фаз  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , соответственно. Рентгенограмма получена при  $T = 297 \text{ К}$ , излучение  $\text{Cu-K}_\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ .



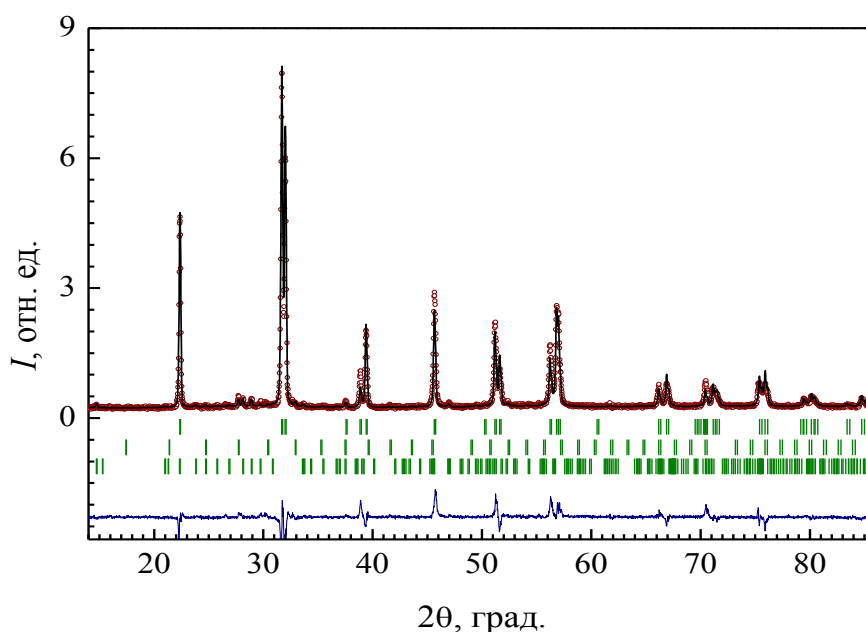


Рисунок 6.9 – Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) рентгенограммы облученного соединения  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  ( $\Phi = 4.6 \cdot 10^{19} \text{ н/см}^2$ ). Верхний ряд штрихов – угловые положения рефлексов основной фазы, средний и нижний – угловые положения рефлексов примесных фаз  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , соответственно. Рентгенограмма получена при  $T = 297 \text{ К}$ , излучение  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ .

### 6.2.2 Полевые зависимости намагниченности $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

На рисунке 6.10а показаны кривые намагничивания образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  до и после облучения флюенсом  $4.6 \cdot 10^{19} \text{ н/см}^2$ . Как видно, необлученный образец показывает полевую зависимость намагниченности, типичную для антиферромагнетика. Облучение быстрыми нейтронами и соответствующий рост параметров решетки после облучения (см. таблицу 6.3) приводит к ферромагнитному поведению намагниченности с величиной намагниченности насыщения  $\sigma_s \approx 0.29 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ . На рисунке 6.10б приведена полевая зависимость удельной намагниченности образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  после облучения быстрыми нейтронами, флюенсом  $\Phi = 4.6 \cdot 10^{19} \text{ н/см}^2$ . Наблюдается гистерезис намагниченности, величина остаточной намагниченности  $\sigma_r \approx 0.04 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , коэрцитивная сила  $H_c \approx 260 \text{ Э}$ .

Принимая во внимание результаты наших измерений можно предположить, что накопление точечных дефектов вызывает появление ферромагнитной компоненты магнитного момента ионов Fe/Mn, однако еще нельзя утверждать, что получено ферромагнитное состояние мультиферроика  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , так как пока не установлена однозначная зависимость намагниченности от флюенса. Тем не менее, наши данные дают порядок флюенса ( $10^{19}$ – $10^{20}$ )  $\text{н/см}^2$  быстрых нейтронов, при котором следует ожидать возникновение спонтанной намагниченности.

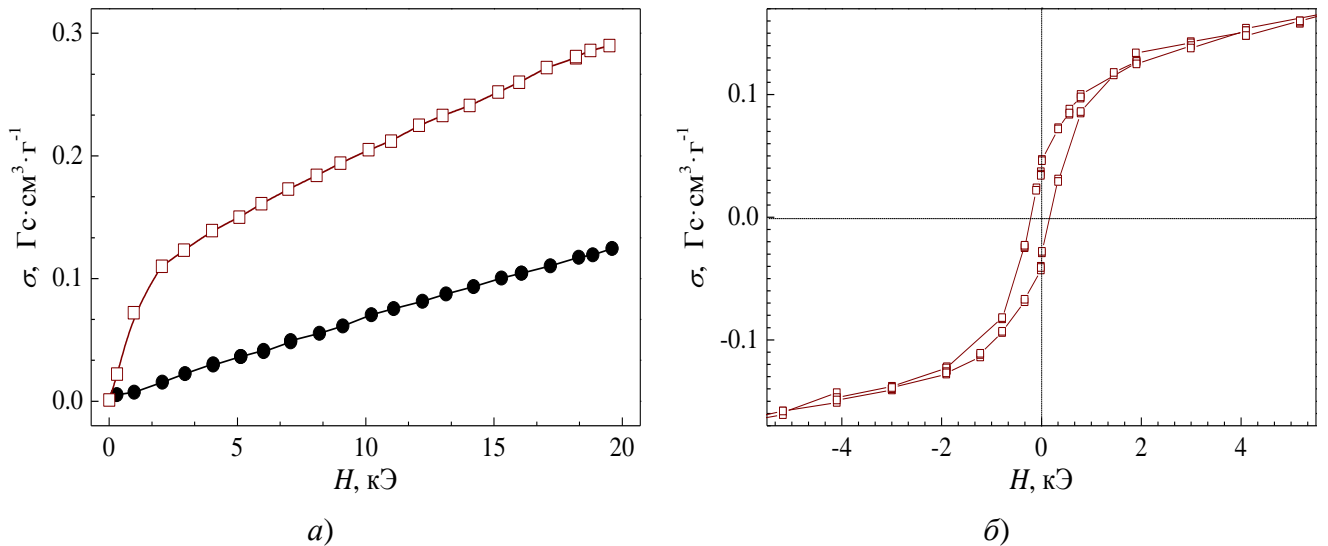


Рисунок 6.10 – (а) Кривые намагничивания образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  до облучения (точки) и после облучения быстрыми нейтронами до флюенса  $4.6 \cdot 10^{19} \text{ н/см}^2$  (квадраты); (б) Полевая зависимость удельной намагниченности образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  после облучения быстрыми нейтронами  $\Phi = 4.6 \cdot 10^{19} \text{ н/см}^2$ . Зависимости получены при  $T = 293 \text{ К}$ .

### 6.2.3 Нейтронограммы соединения $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

На рисунке 6.11 приведены экспериментальная (точки) и расчетная (линия) нейтронограммы необлученного образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , угловые позиции ядерных и магнитных Брэгговских рефлексов основной фазы  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  (верхние и нижние штрихи, соответственно) и примесных фаз  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  – с содержанием  $\sim 5\%$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$   $\sim 7\%$  (второй и третий ряд штрихов), в скобках индексы рефлексов  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , и разность между экспериментальными и расчетными данными (линия внизу). Для сравнения данных и лучшей наглядности (см. рисунок 6.12) наша нейтронограмма ( $\Phi = 0$ )  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  перестроена в зависимости от  $d$ -расстояний, рассчитанных по формуле (6.1):

$$d = \frac{360 \cdot \lambda}{2\pi \cdot 2\theta}, \quad (6.1)$$

где  $\lambda = 1.5277 \text{ \AA}$  – длина волны нейтронов, на которой получена нейтронограмма,  $2\theta$  – угол рассеяния. Как и ранее, расчеты магнитных интенсивностей выполнены с допущением, что волновой вектор  $\mathbf{k} = 0$ .

На рисунке 6.13 приведены экспериментальные нейтронограммы соединения  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  до и после облучения быстрыми ( $E_{\text{эфф.}} \geq 0.1 \text{ МэВ}$ ) нейтронами до флюенса  $4.6 \cdot 10^{19} \text{ н/см}^2$  при  $293 \text{ К}$ , с нормированной интенсивностью по магнитному пику рефлексов (003), (101). Расчетные нейтронограммы  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  до и после облучения приведены на рисунках 6.14–6.15.

Величина среднего магнитного момента ионов Fe/Mn в позиции  $6a$ , как будет показано ниже, сохраняется. Видно, что облучение до достигнутого нами флюенса не приводит к заметным изменениям в характере нейтронограмм, также отметим, что немного уменьшилась интенсивность структурного рефлекса (024) основной фазы. Структурное состояние основной фазы образ-

ца при облучении если и изменяется, то незначительно. Небольшой сдвиг рефлексов в сторону меньших по  $2\theta$  углов связан с увеличением параметров ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) элементарной ячейки.

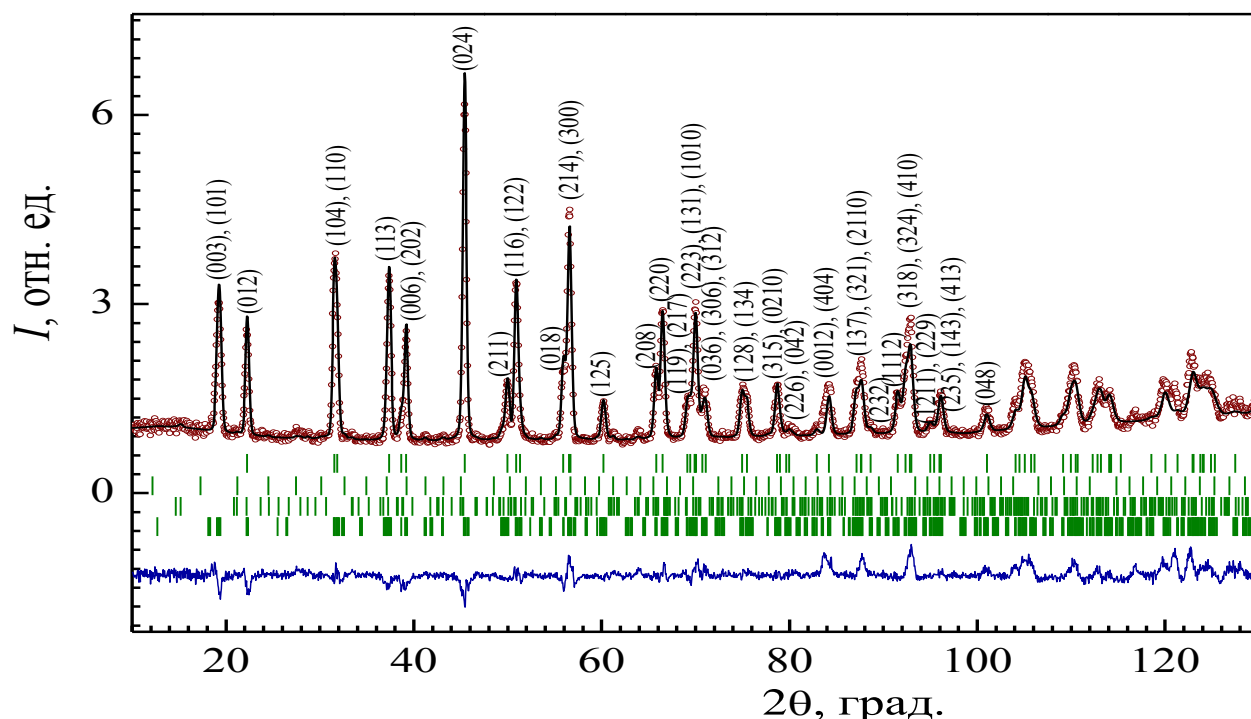


Рисунок 6.11 – Экспериментальная нейтронограмма необлученного ( $\Phi = 0$ ) образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  (точки), рассчитанная (линия), угловые позиции ядерных и магнитных Брэгговских рефлексов (верхние и нижние штрихи), два средних ряда штрихов – положение рефлексов примесных фаз  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , и разность между рассчитанными и экспериментальными данными (линия внизу). Нейтронограмма получена при  $T = 297$  К,  $\lambda = 1.528$  Å (дифрактометр Д-7).

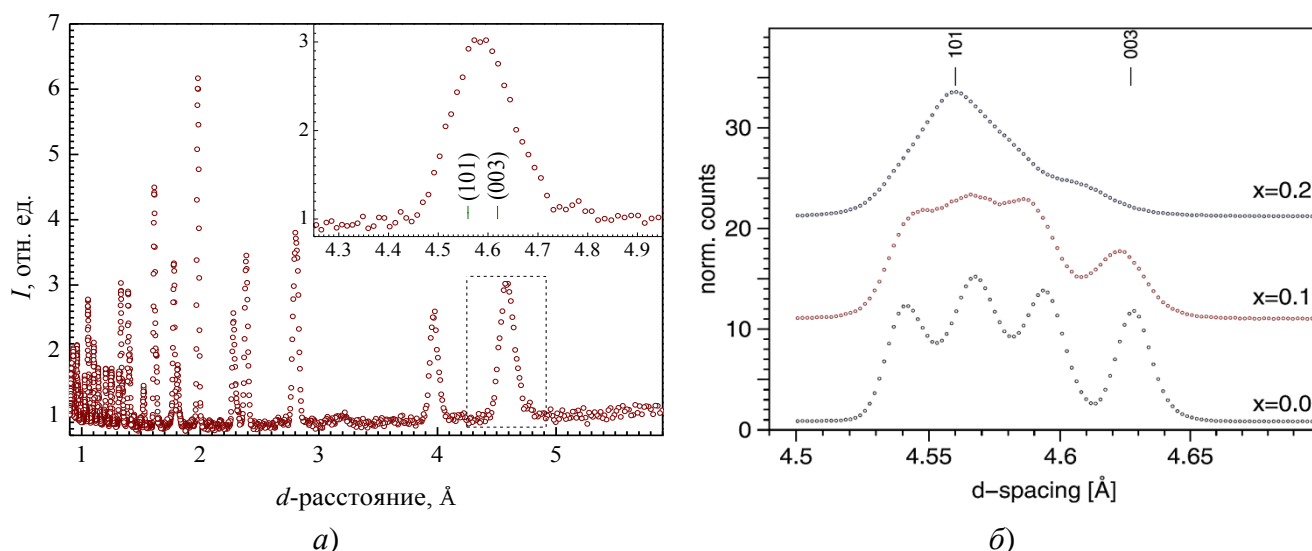


Рисунок 6.12 – (а) Экспериментальная нейтронограмма необлученного образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , перестроенная в зависимости от  $d$ -расстояний, на вставке увеличен магнитный рефлекс двух отражений (101) и (003); (б) Изменение профиля магнитных рефлексов (101) и (003) в зависимости от концентрации марганца ( $x$ ) в соединениях  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  для  $x = (0; 0.1; 0.2)$ , на нейтронограммах полученных группой Сосновской [84].

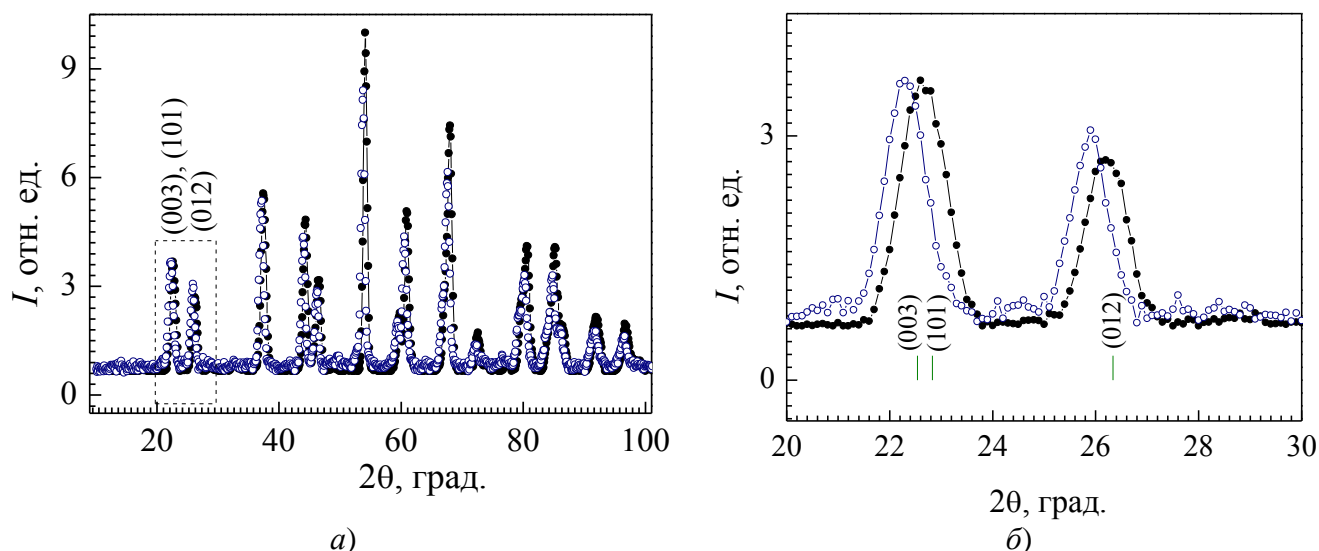


Рисунок 6.13 – (а) Экспериментальные нейтронограммы для необлученного образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  (закрашенные точки) и образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  облученного до флюенса  $4.6 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> (точки); (б) – в увеличенном масштабе приведен участок экспериментальных нейтронограмм содержащий магнитные пики. Нейтронограммы получены при  $T = 293$  К и  $\lambda = 1.805$  Å (дифрактометр Д-2).

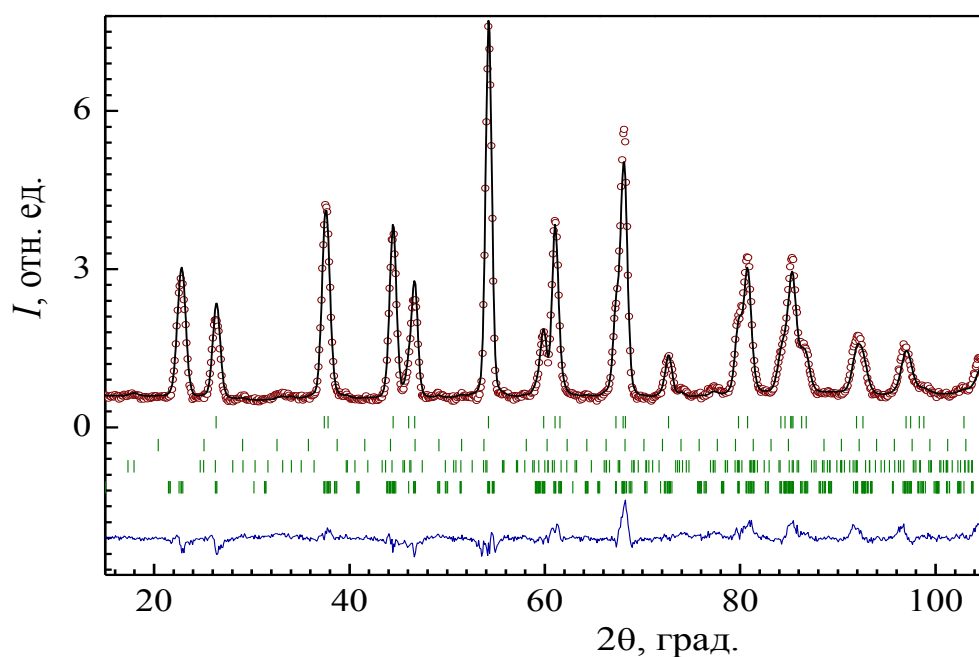


Рисунок 6.14 – Экспериментальная нейтронограмма необлученного  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  (точки), рассчитанная (линия), угловые позиции ядерных и магнитных Брэгговских рефлексов (верхние и нижние штрихи), два средних ряда штрихов – положение рефлексов примесных фаз  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и разность между рассчитанными и экспериментальными данными (линия внизу).

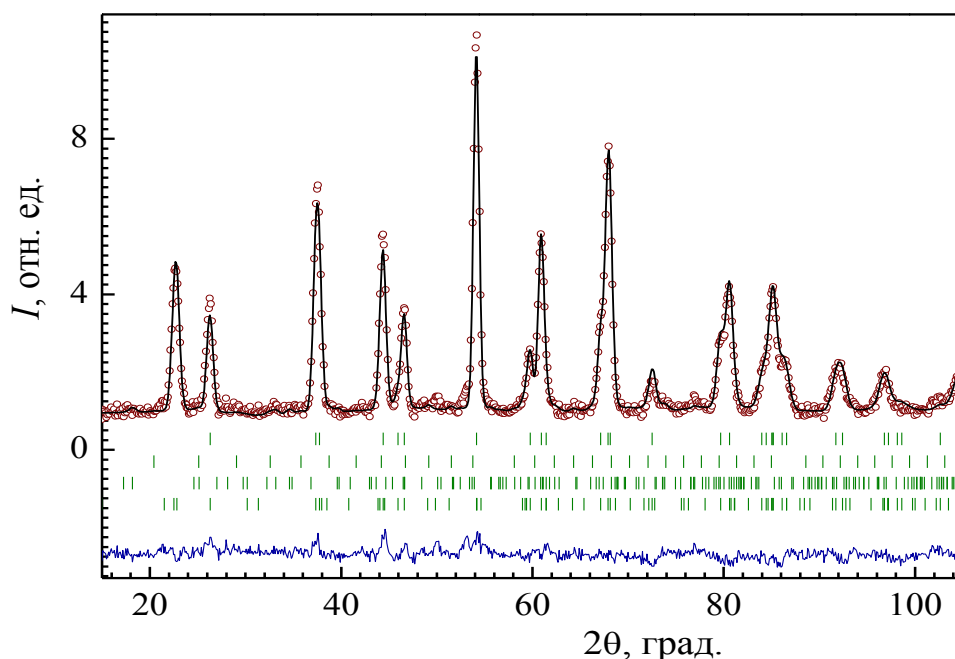


Рисунок 6.15 – Экспериментальная нейтронограмма облученного быстрыми нейтронами ( $\Phi = 4.6 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup>)  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  (точки), расчетная (линия), угловые позиции Брэгговских рефлексов (штрихи) и разность между рассчитанными и экспериментальными данными (линия внизу). Нейтронограмма получена при  $T = 293$  К,  $\lambda = 1.805$  Å (дифрактометр Д-2).

#### 6.2.4 Фазовый состав до и после облучения $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

В таблице 6.2 приведено содержание основной ( $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ ) и примесных фаз ( $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) в процентном соотношении, полученном из расчета рентгенограмм до и после облучения образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ . В работах [90, 91] на основании, рентгенографических измерений сделан вывод, что облучение феррита висмута тяжелыми ионами и электронами вызывает частичное уменьшение содержания примесных фаз соединений. Нейтронограммы  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  до и после облучения удовлетворительно описываются при том же соотношении примесных фаз, определенном из рентгенограмм.

Таблица 6.2 – Фазовый состав мультиферроика  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  до и после облучения быстрыми ( $E_{\text{эфф.}} \geq 0.1$  МэВ) нейтронами до флюенса  $4.6 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup>, при температуре  $T = 293$  К и  $\chi^2$  – общий фактор расхожидости экспериментальной и расчетной рентгенограммы.

$\Phi, 10^{19}$ н/см <sup>2</sup>	$\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , %	$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , %	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , %	$\chi^2$ , %
0.0	87.7±1.1	5.2±0.2	7.1±0.4	6.3
4.6	94.0±0.6	1.3±0.1	4.7±0.2	4.8

#### 6.2.5 Кристаллическая структура и магнитные свойства $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

Кристаллическая структура основной фазы хорошо описывается в рамках ромбоэдрической элементарной ячейки (пространственная группа  $R3c$ ). В таблице 6.3 приведены структурные и магнитные параметры образцов  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  до и после облучения нейтронами до флюенса

$4.6 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup>. Ионы Bi и Fe/Mn занимают позиции  $6a$ , кислород располагается в позиции  $18b$ . Как следует из расчета рентгенограмм и нейтронограмм до и после облучения образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , в основной фазе параметры решетки  $a$ ,  $b$  и  $c$  возрастают на 0.1 %, а объем решетки на 0.3 % (см. таблицу 6.3). Рост параметров решетки основной фазы обусловлен накоплением радиационных дефектов. Наиболее вероятным типом дефектов, по нашему мнению, являются вакансии. Полученные нами значения структурных параметров  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  до облучения хорошо согласуются с приведенными в литературе [7, 84].

Длины валентных связей (Fe/Mn-O; O-Fe/Mn) при облучении изменяются на 1.6 %. Валентный угол (Fe/Mn-O-Fe/Mn), характеризующий косвенное обменное взаимодействие, – увеличился, примерно на  $1.4^\circ$  и достиг значения  $156.14(12)^\circ$ . Уменьшается искажения октаэдров Fe/MnO<sub>6</sub>, после облучения  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , т.к. длины связи становятся ближе к равновесному значению (друг к другу)  $d(\text{Fe/Mn-O}) = 2.090(6)$  Å и  $d(\text{O-Fe/Mn}) = 1.963(4)$  Å, чем в исходном состоянии  $d(\text{Fe/Mn-O}) = 2.1256(2)$  Å и  $d(\text{O-Fe/Mn}) = 1.9316(2)$  Å. Схематическое изображение кристаллической структуры мультиферроика  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  будет аналогично полиэдрической структуре рассмотренной, ранее (см. раздел 6.1.1).

Нейтронографические измерения высокого разрешения соединений феррита висмута допированного марганцем [84] указывают на монотонное уменьшение среднего магнитного момента ионов Fe/Mn в позиции  $6a$  с ростом концентрации марганца. При этом период несоизмеримой структуры увеличивается (волновой вектор уменьшается). Например, для  $\text{BiFeO}_3$  при 293 К, средний магнитный момент ( $\mu_\Sigma$ ) 3d-ионов составляет  $3.75(2)$   $\mu_B$ , а период циклоиды 620 Å ( $\delta = 0.0045$ ). Также, из работы [84] известно, что для  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$  средний магнитный момент равен  $3.35(3)$   $\mu_B$ , период равен 680 Å, и  $\delta = 0.0041$ , а для  $\text{BiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$  –  $\mu_\Sigma = 2.98(3)$   $\mu_B$ , период увеличился до 720 Å, и величина  $\delta$  уменьшилась до  $\delta = 0.0039$ . Полученная нами величина ( $\mu_\Sigma$ ) для соединения  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  составляет  $\sim 3.6$   $\mu_B$ , что хорошо согласуется со значениями момента в смежных составах [84].

Схематическое изображение магнитной структуры мультиферроика  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  аналогично приведенной, ранее (см. раздел 6.1.2), магнитные моменты 3d-ионов (железа/марганца) упорядочены антиферромагнитно в позиции  $6a$ , и имеют две проекции: проекция на базисную плоскость ( $\mu_{ab}$ ) и проекция на ось- $c$  ( $\mu_c$ ). Установлено, что при 293 К проекции магнитного момента 3d-ионов в соединении  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  составляют,  $\mu_{ab} = 2.67(17)$   $\mu_B$ ,  $\mu_c = 2.39(19)$   $\mu_B$ , а величина среднего магнитного момента  $\mu_\Sigma = 3.58(3)$   $\mu_B$ . В пределах погрешности измерений ( $\pm 0.2$   $\mu_B$ ) можно считать, что средний магнитный момент 3d-ионов Fe/Mn в мультиферроике  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  не изменяется при облучении быстрыми нейтронами (см. таблицу 6.3). В тоже время наблюдаемый нами рост угла Fe/Mn-O-Fe/Mn указывает на увеличение ферромагнитного обмена между ионами Fe/Mn.

Таблица 6.3 – Структурные и магнитные параметры необлученного образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , и образца облученного до флюенса  $4.6 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup>: параметры элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$ ;  $x$ ,  $y$ ,  $z$  – координаты ионов;  $d(\text{Fe/Mn-O})$  – длины валентных связей;  $\varphi$  – валентный угол;  $\text{Occ}$  – коэффициенты заполнения; средний магнитный момент ионов Fe/Mn –  $\mu_{\Sigma}$ , и его проекции ( $\mu_{ab}$ ;  $\mu_c$ ); факторы расходимости экспериментальной и расчетной нейтронограммы:  $R_f$  – профильный,  $R_{Br}$  – Брэгговский и  $R_{mag}$  – магнитный.

Параметр	Значение	
$\Phi$ , $10^{19}$ н/см <sup>2</sup>	0.0	4.6
Bi (6a), $z$	0.0368(4)	-0.0054(5)
Fe/Mn (6a), $z$	0.2598(9)	0.2144(6)
O (18b), $x$ $y$ $z$	0.447(1)	0.445(1)
	0.017(1)	0.016(1)
	0.989(1)	0.949(1)
$a = b$ , Å	5.5755(8)	5.5813(12)
$c$ , Å	13.8556(26)	13.872(4)
$V$ , Å <sup>3</sup>	373.02(11)	374.23(16)
$d(\text{Fe/Mn-O})$ , Å	2.1256(2)	2.090(6)
$d(\text{O-Fe/Mn})$ , Å	1.9316(2)	1.963(4)
$\varphi(\text{Fe/Mn-O-Fe/Mn})$ , °	154.74(1)	156.14(12)
$\text{Occ}(\text{Bi})_{6a}$	0.333	0.333
$\text{Occ}(\text{Fe})_{6a}$	0.317	0.317
$\text{Occ}(\text{Mn})_{6a}$	0.017	0.017
$\text{Occ}(\text{O})_{18b}$	1.000	1.000
$\mu_{ab}$ , $\mu_B$	2.67(17)	2.79(23)
$\mu_c$ , $\mu_B$	2.39(19)	2.36(27)
$\mu_{\Sigma}$ , $\mu_B$	3.58(3)	3.65(4)
$R_{Br}$ , %	4.9	5.5
$R_f$ , %	3.0	8.6
$R_{mag}$ , %	3.8	8.1

### 6.3. Кристаллическая и магнитная структуры облученного быстрыми нейтронами феррита $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$

#### 6.3.1 Рентгенограмма $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ в необлученном состоянии

На рисунке 6.16 показана экспериментальная и расчетная рентгенограммы соединения  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ , до облучения быстрыми нейтронами. Кристаллическая структура соединения хорошо описывается пространственной группой  $R3c$ . Все рефлексы идентифицируются, как принадлежащие к ромбоэдрической структуре  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ . Нет дополнительных рефлексов, что указывает на отсутствие в образце примесных фаз.

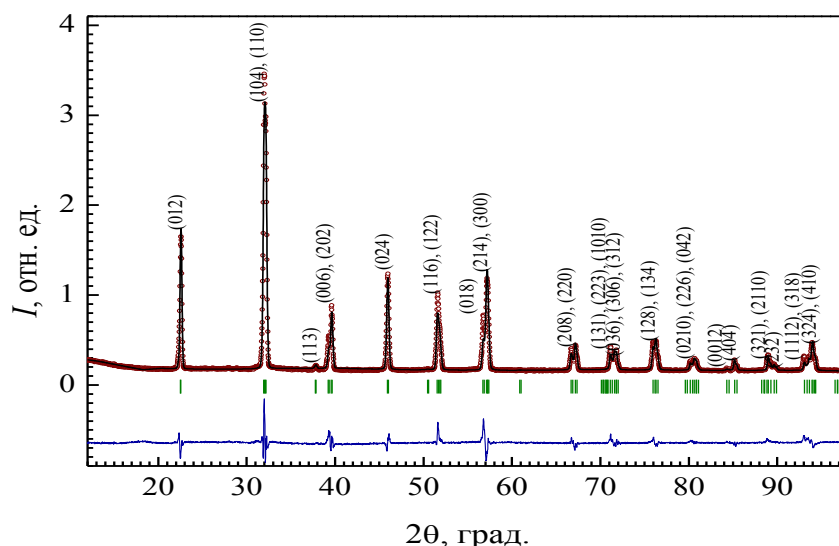


Рисунок 6.16 – Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) рентгенограммы  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ ; линия внизу – разность между рентгенограммами; в скобках – индексы рефлексов, штрихи – угловые положения рефлексов. Рентгенограмма получена при  $T = 297$  К, излучение  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406$  Å.

### 6.3.2 Нейтронограммы соединения $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$

На рисунке 6.17 приведены экспериментальные нейтронограммы соединения  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  до и после облучения быстрыми ( $E_{\text{эфф}} \geq 0.1$  МэВ) нейтронами флюенсом  $\Phi = 5.0 \cdot 10^{20}$  н/см<sup>2</sup> при 297 К. Интенсивности рефлексов на нейтронограммах нормированы по интенсивности магнитных рефлексов (003)+(101). Видно, что облучение до достигнутого нами флюенса приводит к появлению дополнительных рефлексов связанных, с примесными  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  фазами, также уменьшилась интенсивность структурного рефлекса (024) основной фазы.

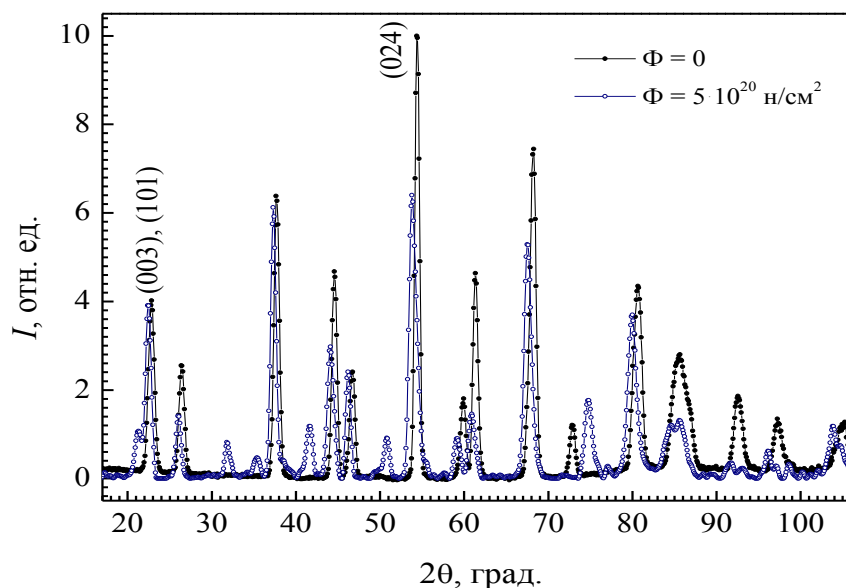


Рисунок 6.17 – Экспериментальные нейтронограммы образца  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  до (темные значки) и после облучения быстрыми нейтронами (светлые значки) до флюенса  $5.0 \cdot 10^{20}$  н/см<sup>2</sup>. Нейтронограммы получены при  $T = 297$  К и  $\lambda = 1.805$  Å (дифрактометр Д-2).



Экспериментальные и расчетные нейтронограммы образца  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  до и после облучения быстрыми нейтронами показаны на рисунках 6.18–6.19, соответственно. Рост фона в интервале углов  $2\theta = (70\text{--}90)^\circ$  обусловлен частичным разупорядочением, что связано с появлением диффузионного пика. Вид экспериментальной нейтронограммы и результаты ее расчета для необлученного образца  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  согласуется с данными, приведенными в [83] для близких составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ .

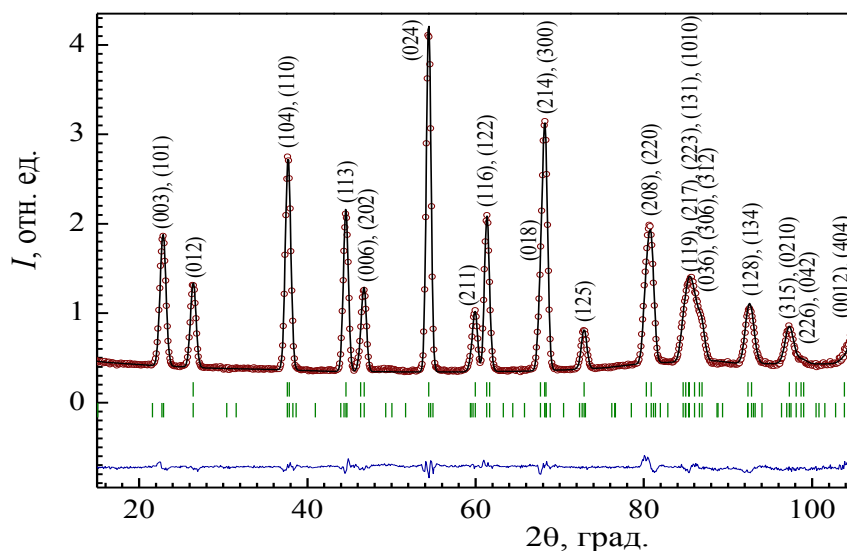


Рисунок 6.18 – Экспериментальная (точки) нейтронограмма необлученного образца  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ , рассчитанная (линия), угловые позиции ядерных и магнитных Брэгговских рефлексов основной фазы (верхние и нижние штрихи) в скобках индексы рефлексов, и разность между расчетом и экспериментом (линия внизу). Нейтронограмма получена при  $T = 297$  К,  $\lambda = 1.805$  Å.

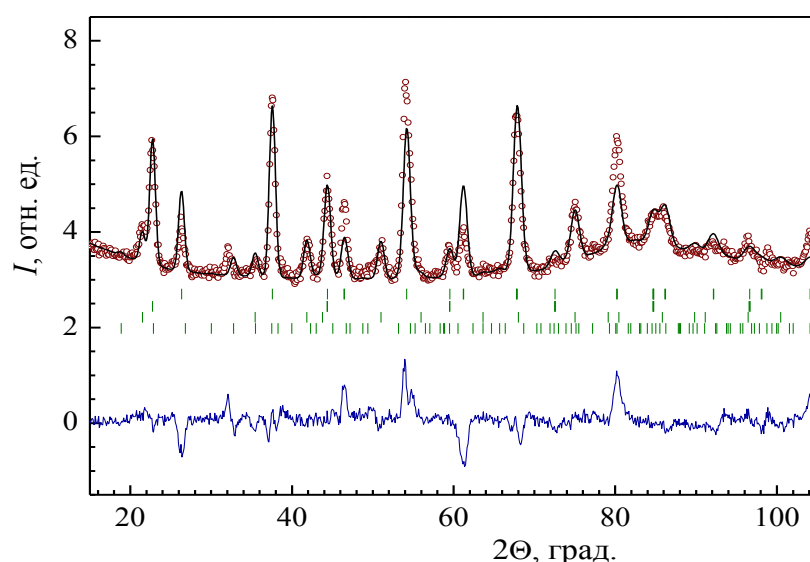


Рисунок 6.19 – Экспериментальная (точки) нейтронограмма облученного быстрыми нейтронами ( $\Phi = 5.0 \cdot 10^{20}$  н/см<sup>2</sup>)  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ , рассчитанная (линия), угловые позиции ядерных и магнитных Брэгговских рефлексов основной (верхний и нижний ряд штрихов) и примесных фаз  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (второй и третий ряд штрихов), и разность между расчетом и экспериментом (линия внизу). Нейтронограмма получена при  $T = 297$  К,  $\lambda = 1.805$  Å.

### 6.3.3 Фазовый состав, кристаллическая и магнитная структуры $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$

В таблице 6.4 приведен фазовый состав образца ( $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ ) до и после облучения быстрыми нейтронами. Видно, что облучение привело к появлению в образце примесных фаз: окислов висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Содержание примесных фаз в облученном образце достигает  $\sim 21$  %.

Таблица 6.4 – Фазовый состав образца  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  при температуре  $T = 297$  К до и после облучения быстрыми ( $E_{\text{эфф.}} \geq 0.1$  МэВ) нейтронами до флюенса  $\Phi = 5 \cdot 10^{20}$  н/см<sup>2</sup>;  $\chi^2$  – общий фактор расходимости экспериментальной и расчетной нейтронограммы.

$\Phi, 10^{20}$ н/см <sup>2</sup>	$\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ , %	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ , %	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ , %	$\chi^2$ , %
0.0	100.0 $\pm$ 0.7	-	-	8.0
5.0	78.7 $\pm$ 3.0	10.0 $\pm$ 0.7	11.3 $\pm$ 1.9	11.3

Кристаллическая структура основной фазы в облученном образце, как и в предыдущих случаях, хорошо описывается в рамках ромбоэдрической элементарной ячейки (пространственная группа  $R3c$ ). В таблице 6.5 приведены структурные и магнитные параметры образца  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  до и после облучения нейтронами флюенсом  $5.0 \cdot 10^{20}$  н/см<sup>2</sup>. Ионы Bi/La и Fe занимают позиции  $6a$ , кислород располагается в позиции  $18b$ . Как следует из расчета нейтронограмм, параметр решетки  $a(b)$  основной фазы увеличиваются при облучении на  $\Delta a = 0.7$  % и параметр  $c$  на  $\Delta c = 0.2$  %. В целом, объем элементарной ячейки облученного  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  расширяется на  $\Delta V = 1.1$  %, что близко к величине  $\Delta V$  облученного образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ . Наиболее вероятной причиной увеличения объема при облучении является накопление вакансий и междоузельных атомов. Длины валентных связей (Fe-O; O-Fe) возрастают, при облучении на 0.5 %. Валентный угол (Fe-O-Fe) практически не изменился.

Определенная нами величина среднего магнитного момента ионов Fe в образце  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  до и после облучения в пределах погрешности не изменяется и составляет  $\sim 3.7 \mu_B$ . Магнитные моменты 3d-ионов железа при 297 К упорядочены антиферромагнитно, имеют две проекции магнитного момента: проекция на базисную плоскость  $\mu_{ab} = 3.29(1) \mu_B$  и проекция на ось-с  $\mu_c = 1.81(18) \mu_B$ . Полученные значения структурных и магнитных параметров  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  хорошо согласуются с литературными данными [83]. Схематическое изображение кристаллической структуры мультиферроика  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  аналогично полиэдрической структуре рассмотренной ранее (см. раздел 6.1.1), и схематическое изображение магнитной структуры, – аналогично приведенной для  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$  ранее (раздел 6.1.2).

Таблица 6.5 – Структурные и магнитные параметры образца  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  до и после облучения быстрыми ( $E_{\text{эфф.}} \geq 0.1$  МэВ) нейтронами до флюенса  $\Phi = 5 \cdot 10^{20}$  н/см<sup>2</sup>: параметры элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$ ;  $x$ ,  $y$ ,  $z$  – координаты ионов;  $d(\text{Fe-O})$  – длины валентных связей;  $\varphi$  – валентный угол; Осс – коэффициенты заполнения;  $\mu_{\Sigma}$  – средний магнитный момент ионов Fe и его проекции ( $\mu_{ab}$ ;  $\mu_c$ ); факторы расходимости экспериментальной и расчетной нейтронограммы:  $R_f$  – профильный,  $R_{Br}$  – Брэгговский и  $R_{mag}$  – магнитный.

Параметр	Значение	
	0.0	5.0
$\Phi$ , $10^{20}$ н/см <sup>2</sup>		
Bi/La (6a), $z$	-0.0041(1)	0.0040(0)
Fe (6a), $z$	0.22037(0)	0.22037(0)
O (18b), $x$ $y$ $z$	0.44456(0)	0.44456(0)
	0.01599(0)	0.01599(0)
	0.95207(0)	0.95207(0)
$a = b$ , Å	5.5657(3)	5.602(3)
$c$ , Å	13.7602(9)	13.734(12)
$V$ , Å <sup>3</sup>	369.14(3)	373.3(4)
$d(\text{Fe-O})$ , Å	1.93912(11)	1.9484(11)
$d(\text{O-Fe})$ , Å	2.10238(9)	2.1084(9)
$\varphi(\text{Fe-O-Fe})$ , °	155.244(5)	155.223(7)
Осс(Bi) <sub>6a</sub>	0.283(0)	0.283(0)
Осс(La) <sub>6a</sub>	0.050(0)	0.050(0)
Осс(Fe) <sub>6a</sub>	0.333(0)	0.333(0)
Осс(O) <sub>18b</sub>	0.981(3)	0.891(3)
$\mu_{ab}$ , $\mu_B$	3.29(1)	3.29(3)
$\mu_c$ , $\mu_B$	1.81(18)	1.72(2)
$\mu_{\Sigma}$ , $\mu_B$	3.76(2)	3.72(8)
$R_{Br}$ , %	3.18	12.8
$R_f$ , %	2.90	12.3
$R_{mag}$ , %	2.97	11.6

#### 6.4. Длина пробега первично выбитых атомов при облучении быстрыми нейтронами

##### $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$

В таблице 6.6 приведена средняя энергия  $\langle E \rangle$  и средняя длина пробега  $\langle L \rangle$  первично выбитых атомов (ПВА) в  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  при облучении быстрыми нейтронами, со средней энергией  $E_n = 2$  МэВ. Видно, что средняя длина пробега атома зависит от его массы. Энергия легких атомов достаточна лишь для ионизации электронов. Тяжелые атомы обуславливают основной вклад в разупорядочение (или нейтронная аморфизация) образца. В случае образцов  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  их разупорядочение происходит за счет ионов Bi.

Таблица 6.6 – Средняя энергия  $\langle E \rangle$  и средняя длина пробега  $\langle L \rangle$  первично выбитых атомов в ферритах висмута при облучении быстрыми нейтронами со средней энергией  $E_n = 2$  МэВ.

ПВА	O	Mn	Fe	La	Bi
$\langle E \rangle$ , кэВ	250	73	70	29	19
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ ; $\langle L \rangle$ , Å	5131	592	551	–	137
$\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ ; $\langle L \rangle$ , Å	5140	–	550	190	138

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 6

Проведено исследование соединений на основе феррита висмута:  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ ,  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ . Проведено облучение быстрыми ( $E_{\text{эфф.}} \geq 0.1$  МэВ) нейтронами, выполнены магнитные, рентгено- и нейтронографические измерения образцов.

Определена температурная зависимость намагниченности ионов Fe в образце  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ . С ростом температуры средний магнитный момент ионов Fe уменьшается от  $3.32(3) \mu_B$  при 300 К практически до нуля  $0.11(3)$  при 600 К. Установлено, что при допировании титанатом бария температура Нееля понижается с 643 К до 600 К.

Получены данные о ближнем магнитном порядке, установлено, что магнитные моменты 3d-ионов в позиции 6a упорядочены антиферромагнитно, уточнена величина среднего магнитного момента 3d-ионов при 300 К:  $\mu_\Sigma = 3.58(3) \mu_B$  для образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ ;  $\mu_\Sigma = 3.76(2) \mu_B$  –  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ .

Установлено, что облучение  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  (полученного цитратно-нитратным методом синтеза) быстрыми нейтронами до флюенса  $\Phi = 4.6 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup> стабилизирует основную фазу  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  за счет уменьшения концентрации примесных фаз  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Облучение, также изменяет вид полевой зависимости намагниченности образца от типичного для антиферромагнетиков к характерному, для ферромагнетиков со спонтанной намагниченностью. Наблюдается гистерезис намагниченности с величиной остаточной намагниченности  $\sigma_r \approx 0.04$  Гс·см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>, коэрцитивной силой  $H_c \approx 260$  Э. Облучение образца  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  (полученного твердофазным методом) быстрыми нейтронами до флюенса  $5.0 \cdot 10^{20}$  н/см<sup>2</sup> сопровождается частичным разложением основной фазы до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Облучение  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$  сопровождается увеличением объема кристаллической решетки фазы  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , примерно, на  $\Delta V = 0.3$  %. Валентный угол (Fe/Mn-O-Fe/Mn) увеличился на  $\sim 1.4^\circ$ , и составил  $156.1(1)^\circ$ . Длины валентных связей становятся ближе к равновесному значению  $d(\text{Fe/Mn-O}) = 2.090(6)$  Å и  $d(\text{O-Fe/Mn}) = 1.963(4)$  Å, чем в исходном состоянии, до облучения  $d(\text{Fe/Mn-O}) = 2.1256(2)$  Å и  $d(\text{O-Fe/Mn}) = 1.9316(2)$  Å.

Расчет нейтронограмм образцов  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  до и после облучения ( $\Phi = 5.0 \cdot 10^{20}$  н/см<sup>2</sup>) показал, что элементарная ячейка основной фазы расширяется в объеме на  $\Delta V = 1.1$  %. Рост параметров решетки основной фазы обусловлен накоплением радиационных дефектов (вакансии и внедренные атомы). Длины связей становятся ближе друг к другу  $d(\text{Fe-O}) = 2.108(1)$  Å,  $d(\text{O-Fe}) = 1.948(1)$  Å, чем в исходном состоянии  $d(\text{Fe-O}) = 2.102(1)$  Å и  $d(\text{O-Fe}) = 1.939(1)$  Å., валентный угол практически не изменяется и составляет, примерно,  $155.2(1)^\circ$ .

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Мультиферроики первого (ферриты  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ ,  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ ) и второго (ванадаты  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = (0.1; 0.3; 0.5)$ , ортофосфаты  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ) типов, и композиты  $(y)\text{MFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  с  $M = (\text{Ni}, \text{Co})$ ,  $y = (0.2; 0.3; 0.4)$ , исследованы с помощью измерений восприимчивости, теплоемкости и дифракции нейтронов.

2. В композитных мультиферроиках  $(y)\text{MFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  с  $M = (\text{Ni}, \text{Co})$  и  $y = (0.2; 0.3; 0.4)$  между кристаллическими решетками шпинели и титаната бария существует взаимодействие, которое проявляется в том, что в композитах элементарная ячейка шпинели меньше, а титаната бария больше, чем ячейки в исходных соединениях. При этом на частотах 10 Гц и 100 Гц появляется сильная зависимость поляризации и диэлектрической проницаемости композитов  $(y)\text{MFe}_2\text{O}_4+(1-y)\text{BaTiO}_3$  от концентрации и частоты электрического поля.

3. Показано, что в мультиферроиках  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  с  $x = (0.1; 0.5)$  происходит с понижением температуры два магнитных фазовых перехода. Один переход из парамагнитной фазы в магнитоупорядоченное состояние по типу продольной спиновой волны, другой переход из этого состояния в несоизмеримую структуру «спиновая циклоида».

4. Установлена температурная зависимость волнового вектора магнитной структуры для соединений  $\text{Ni}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_8$  и  $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$ . В простой модели изотропных обменных взаимодействий оценено отношение обменных интегралов для продольных связей между ближайшими и следующими за ближайшими ионами в позиции  $8e$ . Их отношение характеризует устойчивость низкотемпературной несоизмеримой структуры ( $\text{LT}_{\text{IC}}$ -фазы). Рост отношения  $J_2/J_1$  с ростом концентрации ( $x$ ) от 0.1 до 0.5 в соединениях  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  указывает на стабилизацию низкотемпературной несоизмеримой  $\text{LT}_{\text{IC}}$ -фазы до температуры 2.8 К.

5. Исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$  и  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ . Установлено, что допирование кобальтом понижает температуру перехода соизмеримая – несоизмеримая антиферромагнитная структура с  $T_{\text{IC-C}} = 20.7(2)$  К до  $T_{\text{IC-C}} = 20.3(2)$  К и температуру Нееля с  $T_N = 21.8(2)$  К до  $T_N = 21.2(2)$  К, а допирование марганцем, напротив повышает до  $T_{\text{IC-C}} = 22.9(2)$  К и  $T_N = 23.3(2)$  К.

6. Впервые обнаружено наличие двух пиков на температурной зависимости теплоемкости ортофосфатов  $\text{LiNiPO}_4$  и  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ . Пики обусловлены спонтанными магнитными переходами из соизмеримой АФМ структуры в несоизмеримую АФМ фазу и далее в парамагнитное состояние. Оценен магнитный вклад в теплоемкость и коэффициент электронной теплоемкости.

7. В интервале (300–600) К получена температурная зависимость намагниченности Fe-подрешетки в  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ . Установлено, что при допировании титанатом бария темпе-

ратура Нееля понижается (с 643 К до 600 К), но величина намагниченности железа заметно не изменяется.

8. Показано, что облучение быстрыми ( $E_{эфф.} \geq 0.1$  МэВ) нейтронами образца  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ , содержащего примесные фазы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , приводит к значительному уменьшению концентрации этих фаз. Облучение, также изменяет вид полевой зависимости намагниченности образца от типичного для антиферромагнетиков к характерному, для ферромагнетиков со спонтанной намагниченностью. Облучение быстрыми нейтронами однофазного образца  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ , полученного твердофазным методом, напротив сопровождается частичным разложением основной фазы до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

### **Рекомендации**

Полученные результаты несут фундаментальный характер в поиске функциональных зависимостей между структурными и магнитными свойствами соединений и композитов, обладающих свойствами мультиферроиков на основе ванадатов, ортофосфатов и ферритов. Результаты могут служить базой для описания природы магнитоэлектрических взаимодействий.

### **Перспективы дальнейшей разработки темы**

Ближайшими путями развития темы может стать, во-первых, продолжение исследования тепловых свойств литий 3d-металл ортофосфатов  $\text{LiMPO}_4$  с  $M = (\text{Ni}; \text{Co}; \text{Mn})$  в магнитном поле, на базе Уральского федерального университета. Задача, поиск изменения температуры МФП и их влияние на тепловые свойства соединений  $\text{LiMPO}_4$  в зависимости от ориентации и величины магнитного поля в диапазоне (0–90) кЭ. Во-вторых, проведение экспериментов по рассеянию нейтронов в магнитоупорядоченном состоянии литий 3d-металл ортофосфатов в Объединенном институте ядерных исследований, г. Дубна, Россия, в декабре 2017 года. Научная задача экспериментов состоит в измерении нейтронограмм монокристаллов  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$  в диапазоне температур (10–40) К, подтверждению границ существования соизмеримой и несоизмеримой магнитных структур, определение параметров кристаллической решетки и несоизмеримой магнитной структуры допированных соединений.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Urusova N.V., **Semkin M.A.**, Lee S., Barykina J.A., Kellerman D.G., Teplykh A.E., Pirogov A.N., Volegov A.S., Skryabin Yu.N., Magnetic ordering and crystal structure of  $\text{LiMPO}_4$  compounds with  $M = (\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni/Mn and Ni/Co})$ // *Ferroelectrics* Vol. 509 (2017) P. 74-79.
2. **Semkin M.A.**, Urusova N.V., Kellerman D.G., Nosov A.P., Lee S. and Pirogov A.N., Magnetic structures of some multiferroics// IV Sino-Russian ASRTU Symposium on Advanced Materials and Materials and Processing Technology, *KnE Materials Science*. – 2016. – Vol. 2016. – P. 135-141.
3. **Semkin M.**, Choi K.-Y., Sim H., Urusova N., Volegov A., Barykina J., Kellerman D., Park J.-G. and Pirogov A., Magnetic properties of lithium-transition metal orthophosphates// *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – Vol. 1767. – P. 020035-8.
4. Lee S., **Semkin M.A.**, Pirogov A.N., Crystal Structure and Magnetic Ordering in Multiferroic  $(0.9)\text{BiFeO}_3 + (0.1)\text{BaTiO}_3$ // *Materials Science Forum*. – 2016. – Vol. 845. – P. 38-41.
5. Lee S., Lee H., Choi Y.-N., **Semkin M.A.**, Teplykh A.E., Skryabin Yu.N., Li W.-H., Pirogov A.N., Temperature dependence of the propagation vector in  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  with  $x=0.1$  and  $0.5$ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – Vol. 397. – P. 225-229.
6. Ли С., Чой Ю.-Н., Ли Х., **Семкин М.А.**, Пирогов А.Н., Скрябин Ю.Н., Ли В.-Х., Структурное и магнитное состояние мультиферроика  $\text{Ni}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_8$ // *Естественные и технические науки*. – 2015. – № 10. – С. 65-71.
7. Nosov A.P., **Semkin M.A.**, Teplykh A.E., Bogdanov S.G., Urusova N.V., Skryabin Yu.N., Pirogov A.N., Vasiliev V.G., Vladimirova E.V., Karpova T.S., Structure and magnetic parameters of composite multiferroics  $x(\text{MFe}_2\text{O}_4) + (1-x)\text{BaTiO}_3$ // *Solid State Phenomena: Achievements in magnetism*. – 2015. – Vols. 233-234 – P. 371-374.

### Другие публикации:

1. **Semkin M.A.**, Teplykh A.E., Parkhomenko V.D., Bogdanov S.G., Karpinsky D.V., Kholkin A.L., Pirogov A.N., Influence neutron irradiation on the structural and magnetic structures of the  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  multiferroic// VII Moscow International Symposium on Magnetism (Moscow, 01 - 05 July): book of abstracts. – Moscow, 2017. – P. 1054.
2. **Сёмкин М.А.**, Теплых А.Е., Носов А.П., Пирогов А.Н., Определение степени обращенности шпинели из нейтронограмм// XXVII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 26–28 апреля 2017): тезисы докладов. – Екатеринбург, 2017. – С. 257-258.
3. **Сёмкин М.А.**, Теплых А.Е., Носов А.П., Пирогов А.Н., Кристаллическое и магнитное состояния композитных мультиферроиков  $M\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{BaTiO}_3$  ( $M=\text{Co}, \text{Ni}$ )// 51-я Школа ПИЯФ по

Физике Конденсированного Состояния (Санкт-Петербург, 11-16 марта 2017): сборник тезисов. – Гатчина, 2017. – С. 49.

4. **Сёмкин М.А.**, Суслопарова А.Е., Носов А.П., Карпова Т.С., Пирогов А.Н., Гистерезисные свойства композитных соединений  $(x)\text{MFe}_2\text{O}_4 + (1-x)\text{BaTiO}_3$ // XVII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 15-22 ноября 2016 г.): тезисы докладов. – Екатеринбург, 2016. – С. 74.

5. **Сёмкин М.А.**, Карпова Т.С., Теплых А.Е., Носов А.П., Пирогов А.Н., Нейтронографические измерения композитных мультиферроиков// Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016» (Екатеринбург, 20-23 сентября 2016 г.): сборник трудов конференции. – Екатеринбург, 2016. – С. 274-276.

6. **Semkin M.A.**, Susloparova A.E., Karpova T.S., Nosov A.P., Pirogov A.N., Crystal structure of the  $(\text{MFe}_2\text{O}_4)_x + (\text{BaTiO}_3)_{1-x}$  multiferroic materials// The second international workshop MODERN NANOTECHNOLOGIES (Ekaterinburg, 27-29 August 2016): abstract book. – Ekaterinburg, 2016. – P. 70.

7. **Semkin M.A.**, Pirogov A.N., Magnetic structures of multiferroic// The 7th Baikal International Conference “Magnetic materials. New technologies” (Irkutsk, 22-26 August 2016): abstracts. – Irkutsk, 2016. – P. 131.

8. Park J.-G., Choi K.-Y., Sim H., Kellerman D.G., Barykina J.A., Pirogov A.N., Urusova N.V. and **Semkin M.A.**, Magnetic properties of the  $\text{LiNiPO}_4$  and  $\text{LiNi}_{0.9}\text{CO}_{0.1}\text{PO}_4$  single crystals// VI Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism” (Krasnoyarsk, 15-19 August 2016): book of abstracts. – Krasnoyarsk, 2016. – P. 59.

9. **Semkin M.A.**, Pirogov A.N., Nosov A.P., Features of magnetic structures of multiferroics// Sino-Russian Ph.D. Students Innovation Forum on Advanced Materials and Processing Technology (Ekaterinburg, 23-26 June 2016): abstract book. – Ekaterinburg, 2016. – P. 116.

10. **Сёмкин М.А.**, Каймиева О.С., Левина А.А., Балымов К.Г., Буянова Е.С., Пирогов А.Н., Кристаллическая структура и магнитные свойства мультиферроика  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ // III Международная молодежная научная конференция: Физика. Технологии. Инновации (Екатеринбург, 16-20 мая 2016 г.): тезисы докладов. – Екатеринбург, 2016. – С. 29.

11. **Semkin M.A.**, Volegov A.S., Sim H., Choi K.-Y., Urusova N.V., Barykina J.A., Kellerman D.G., Pirogov A.N., Magnetic properties of lithium orthophosphate cathode materials// III Международная молодежная научная конференция: Физика. Технологии. Инновации (Екатеринбург, 16-20 мая 2016 г.): тезисы докладов. – Екатеринбург, 2016. – С. 26-27.

12. **Сёмкин М.А.**, Богданов С.Г., Теплых А.Е., Пархоменко В.Д., Пирогов А.Н., Влияние радиационного разупорядочения на структурное и магнитное состояния мультиферроика  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ // L Школа ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния (Санкт-Петербург,



14-19 марта 2016): сборник тезисов. – Гатчина, 2016. – С. 41.

13. **Сёмкин М.А.**, Чой К.-Я., Пак Дж.-Г., Урусова Н.В., Барыкина Ю.А., Келлерман Д.Г., Пирогов А.Н., Тепловые свойства монокристалла  $\text{LiNiPO}_4$ // I научно-практическая конференция с международным участием «Новые технологии в материаловедении» (Уфа, 14 декабря 2015 г.): материалы конференции. – Уфа, 2015. – С. 130-131.

14. **Сёмкин М.А.**, Чой К.-Я., Пак Дж.-Г., Урусова Н.В., Барыкина Ю.А., Келлерман Д.Г., Волегов А.С., Степанова Е.А., Пирогов А.Н., Магнитные свойства монокристалла  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ // III Всероссийская научная молодежная конференция «АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАНО- И МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ» (Уфа, 1-4 декабря 2015 г.), сборник тезисов докладов. – Уфа, 2015. – С. 181.

15. **Сёмкин М.А.**, Урусова Н.В., Чой К.-Я., Сим Х., Пак Дж.-Г., Барыкина Ю.А., Келлерман Д.Г., Волегов А.С., Пирогов А.Н., Магнитные свойства монокристалла  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ // XI Международный семинар «Магнитные фазовые переходы» (Махачкала, 19-21 ноября 2015 г.): сборник трудов. – Махачкала, 2015. – С. 43-44.

16. **Сёмкин М.А.**, Урусова Н.В., Чой К.-Я., Сим Х., Пак Дж.-Г., Барыкина Ю.А., Келлерман Д.Г., Пирогов А.Н., Магнитные свойства монокристалла  $\text{LiMnPO}_4$ // XVI Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 12-19 ноября 2015 г.): тезисы докладов. – Екатеринбург, 2015. – С. 59.

17. **Semkin M.A.**, Pirogov A.N., Lee S., Magnetic ordering in multiferroic  $0.9(\text{BiFeO}_3)+0.1(\text{BaTiO}_3)$  from 300K to 1000K// Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах. Международная конференция, посвященная 80-летию члену-корреспонденту РАН И. К. Камилову (Челябинск, 24-28 августа 2015 г.): тезисы докладов. – Челябинск, 2015. – Р. 66.

18. Ли С., Пирогов А.Н., **Сёмкин М.А.**, Кристаллическая структура и магнитное упорядочение в мультиферроике  $0.9(\text{BiFeO}_3)+0.1(\text{BaTiO}_3)$ // II Международная молодежная научная конференция: Физика. Технологии. Инновации (Екатеринбург, 20-24 апреля 2015 г.): тезисы докладов. – Екатеринбург, 2015. – С. 80-81.

19. **Semkin M.A.**, Lee H., Choi Y.-N., Pirogov A.N., Neutron diffraction study of multiferroic  $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_8$ // International Conference «Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials» (Ekaterinburg, 14-17 July 2014): abstract book. – Ekaterinburg, 2014. – Р. 112.

20. Nosov A.P., **Semkin M.A.**, Teplykh A.E., Bogdanov S.G., Urusova N.V., Pirogov A.N., Structure and magnetic parameters of composite multiferroics  $x(\text{MFe}_2\text{O}_4) + (1-x)\text{BaTiO}_3$ // VI Moscow International Symposium on Magnetism (Moscow, 29 June - 03 July): book of abstracts. – Moscow, 2014. – Р. 265.

## БЛАГОДАРНОСТИ

В первую очередь поблагодарю научного руководителя кандидата физико-математических наук, профессора-исследователя кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов ИЕНиМ УрФУ, с.н.с «Отдела работ на атомном реакторе» ИФМ УрО РАН Пирогова Александра Николаевича за предложенную интересную тему, руководство диссертационной работой, проведение экспериментов по нейтронному рассеянию, идею стажировки в Сеульском национальном университете и обсуждение результатов.

Автор благодарен сотрудникам Института химии твердого тела УрО РАН: лаборатории оксидных систем к.х.н. Е.В. Владимировой и Т.С. Карповой за получение композитных соединений  $\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4+\text{BaTiO}_3$  и мультиферроика  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ . Лаборатории квантовой химии и спектроскопии Ю.А. Барыкиной, д.х.н. Д.Г. Келлерман и ближайшей коллеге Н.В. Урусовой за синтез монокристаллов  $\text{LiMPO}_4$ .

Отдельную благодарность адресую зарубежным коллегам: Wen-Hsien Li из Национального центрального университета Тайваня за синтез  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  и низкотемпературные магнитные измерения, Yong Nam Choi за проведение экспериментов по рассеянию нейтронов этих соединений, доктору философии Seongsu Lee за образец  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ , и измерения нейтронограмм в Корейском исследовательском институте атомной энергии и Институте Лауэ-Ланжевена. Профессору Je-Guen Park за приглашение на научную стажировку и теплый прием в Центре функционального взаимодействия коррелированных электронных систем Сеульского национального университета.

Автор также признателен профессору университета Авейро, заведующему лабораторией наноразмерных сегнетоэлектрических материалов ИЕНиМ УрФУ А.Л. Холкину и Д.В. Карпинскому сотруднику лаборатории неметаллических ферромагнетиков Научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению, за любезно предоставленный образец  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ .

Автор благодарит коллег из Института физики металлов УрО РАН к.ф.-м.н. С.Г. Богданова и к.ф.-м.н. А.Е. Теплых за проведение экспериментов по нейтронному рассеянию, полезные советы и обсуждение результатов. За эксперименты по проведению облучения быстрыми нейтронами автор признателен к.ф.-м.н. А.Е. Теплых и к.ф.-м.н. В.Д. Пархоменко.

Большое спасибо всему дружному коллективу отдела магнетизма твердых тел НИИ ФПМ и кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов ИЕНиМ Уральского федерального университета в окружении, которого написана диссертационная работа. В заключение хочу поблагодарить своих родителей за всестороннюю помощь и поддержку.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

$\langle E \rangle$  – средняя энергия

$\langle L \rangle$  – средняя длина пробега

$\Delta S_{\text{магн.}}$  – изменение магнитного вклада в энтропию

$2\theta$  – угол рассеяния

ВТО – соединение  $\text{BaTiO}_3$

C – соизмеримая (магнитная структура)

CFO – соединение  $(\text{Co}_\delta\text{Fe}_{1-\delta})(\text{Co}_{1-\delta}\text{Fe}_{1+\delta})\text{O}_4$

$C_p$  – парамагнитная константа Кюри-Вейсса

$C_{\text{кр.}}$  – решеточный вклад в теплоемкость

$C_{\text{магн.}}$  – магнитный вклад в теплоемкость

$C_n$  – полная теплоемкость

$C_{\text{эл.}}$  – электронный вклад в теплоемкость

$d$  – диаметр

$dP_{sw}$  – разница между  $(P_{sw}-P_{nsw})$

$E_c$  – коэрцитивная сила (по напряженности электрического поля)

$E_{\text{эфф.}}$  – эффективная энергия

ФС – измерения на охлаждение в магнитном поле

$H$  – магнитное поле

НТ<sub>IC</sub> – высокотемпературная несоизмеримая (магнитная фаза)

$H_c$  – коэрцитивная сила (по напряженности магнитного поля)

$I$  – интенсивность

$i$  – комплексная единица

IC – несоизмеримая (магнитная структура)

$J$  – интеграл обменного взаимодействия

$k$  – волновой вектор

$k_B$  – константа Больцмана

$L$  – вектор антиферромагнетизма

LT<sub>IC</sub> – низкотемпературная несоизмеримая (магнитная фаза)

$m$  – отношение толщины к диаметру образца

MPMS – установка для измерения магнитных свойств

$M_r$  – молекулярная масса

$N_a$  – число Авогадро

NCVO – соединения  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$

NFO – соединение  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

$P$  – парамагнитное состояние  
 $P_{max}$  – величина поляризации при максимальном напряжении  
 $P_{nsw}$  – значение поляризации, необходимое для перевода образца в насыщение из состояния с остаточной поляризацией  
 $PPMS$  – установка измерения физических свойств  
 $P_r$  – остаточная поляризация  
 $P_{sw}$  – величина поляризации необходимая для переключения образца из отрицательного состояния с остаточной поляризации в состояние с положительной поляризацией  
 $R$  – среднее значение электросопротивления  
 $R_{Br}$  – Брэгговский фактор расходимости  
 $R_f$  – профильный фактор расходимости  
 $R_{mag}$  – магнитный фактор расходимости  
 $S[M]$  – спиновое квантовое число 3d-металла  
 $S$  – энтропия  
 $T$  – температура  
 $t$  – толщина  
 $T_c$  – температура Кюри  
 $T_{cf}$  – температуры Кюри, оцененная из экспериментальных данных  
 $T_{C-IC}$  – температура перехода из соизмеримой в несоизмеримую магнитную структуру  
 $T_{cn}$  – теоритическая оценка температуры Кюри, в модели Нееля  
 $T_{Com}$  – температура перехода в соизмеримую магнитную структуру  
 $T_{LT-HT}$  – температура перехода из низкотемпературной несоизмеримой в высокотемпературную несоизмеримую магнитную фазу  
 $T_N$  – температура Нееля  
 $T_{magn.}$  – температура магнитного упорядочения  
 $T_{эл.}$  – температура электрического упорядочения  
 $W$  – потери энергии при одном цикле измерения петли гистерезиса поляризации  
 $ZFC$  – измерения на нагрев в магнитном поле, после охлаждения в нулевом поле  
 $\alpha$  – магнитоэлектрический коэффициент  
 $\gamma$  – коэффициент электронной теплоемкости  
 $\delta$  – компонента волнового вектора  
 $\delta$  – степень обращенности шпинели  
 $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость  
 $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума  
 $\theta_D$  – температура Дебая

$\theta_p$  – парамагнитная температура Вейсса  
 $\lambda$  – длина волны  
 $\mu_0$  – магнитная постоянная  
 $\mu_B$  – магнетон Бора  
 $\mu_{эфф}^{теор}$  – теоритический эффективный магнитный момент  
 $\mu_{эфф}^{экс}$  – экспериментальный эффективный магнитный момент  
 $\sigma$  – удельная намагниченность  
 $\sigma_r$  – остаточная удельная намагниченность  
 $\sigma_s$  – удельная намагниченность насыщения  
 $\chi^2$  – общий фактор расходимости экспериментальной и расчетной дифрактограммы  
 $\chi_m$  – молярная магнитная восприимчивость  
 $\chi_p$  – парамагнитная восприимчивость  
 АФМ – антиферромагнетик  
 ИЕНиМ – Институт естественных наук и математики  
 МУРН – малоугловое рассеяние нейтронов  
 МФП – магнитный фазовый переход  
 МЭ – магнитоэлектрический  
 НИИ ФПМ – Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики  
 ОЛН – ось легкого намагничивания  
 ОТН – ось трудного намагничивания  
 ПВА – первично выбитые атомы  
 РФА – рентгенофазовый анализ  
 СКВИД – сверхпроводящий квантовый интерферометр  
 СНУ – Сеульский национальный университет  
 СЭМ – сканирующая электронная микроскопия  
 УрФУ – Уральский федеральный университет  
 $\Phi$  – флюенс  
 ФП – фазовый переход

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kimura, T. Magnetic control of ferroelectric polarization / T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura // *Nat.* – 2003. – Vol. 426. – P. 55-58.
2. Cheong, S.-W. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity / S.-W. Cheong, M. Mostovoy // *Nat. Mater.* – 2007. – Vol. 6. – P. 13-20.
3. Пятаков, А.П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А.П. Пятаков, А.К. Звездин // *УФН.* – 2012. – Т. 182. – № 6. – С. 593-620.
4. Priya, S. Recent advancements in magnetoelectric particulate and laminate composites / S. Priya, R. Islam, S. Dong, D. Viehland // *J. Electroceram.* – 2007. – Vol. 19. – P. 147-164.
5. Ortega, N. Multifunctional magnetoelectric materials for device applications / N. Ortega, A. Kumar, J.F. Scott, R.S. Katiyar // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2015. – Vol. 27. – P. 504002-23.
6. Ma, J. Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films / J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.W. Nan // *Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 23. – P. 1062-1087.
7. Popov, Yu.F. Discovery of the linear magnetoelectric effect in magnetic ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> in a strong magnetic field / Yu.F. Popov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin // *Ferroelectrics.* – 1994. – Vol. 162. – P. 135-140.
8. Kadomtseva, A.M. Spin density wave and field induced phase transitions in magnetoelectric antiferromagnets / A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin // *Phys. B.* – 1995. – Vol. 211. – P. 327-330.
9. Пятаков, А.П. Фазовые переходы и магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках / А.П. Пятаков, А.К. Звездин // *УФН.* – 2012. – Т. 174. – С. 465-470.
10. Lawes, G. Magnetodielectric effects from spin fluctuations in isostructural ferromagnetic and antiferromagnetic systems / G. Lawes, A.P. Ramirez, C.M. Varma, M.A. Subramanian // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 91. – P. 257208-4.
11. Lee, S. Giant magneto-elastic coupling in multiferroic hexagonal manganites / S. Lee, A. Pirogov, M. Kang, K.-H. Jang, M. Yonemura, T. Kamiyama, S.-W. Cheong, F. Gozzo, N. Shin, H. Kimura, Y. Noda, J.-G. Park // *Nat.* – 2008. – Vol. 451. – P. 805-808.
12. Ehlers, G. Incommensurability and spin dynamics in the low-temperature phases of Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> / G. Ehlers, A.A. Podlesnyak, S.E. Hahn, R.S. Fishman, O. Zaharko, M. Frontzek, M. Kenzelmann, A.V. Pushkarev, S.V. Shiryayev, S. Barilo // *Phys. Rev. B.* – 2013. – Vol. 87. – P. 214418-7.
13. Mostovoy, M. Ferroelectricity in spiral magnets. / M. Mostovoy // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – Vol. 96. – P. 067601-4.
14. Kimura, T. Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO<sub>3</sub> / T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Tokura // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 67. – P. 180401-4.

15. Johnson, R.D. Giant improper ferroelectricity in the ferroaxial magnet  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  / R.D. Johnson, L.C. Chapon, D.D. Khalyavin, P. Manuel, P.G. Radaelli, C. Martin // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – Vol. 108. – P. 067201-4.
16. Sergienko, I.A. Role of the Dzyaloshinskii–Moriya interaction in multiferroic perovskites / I. A. Sergienko, E. Dagotto // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 73. – P. 094434-5.
17. Wang, K.F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders / K.F. Wang, J.-M. Liu, Z.F. Ren // *Adv. Phys.* – 2009. – Vol. 58. – P. 321-448.
18. Khomskii, D.I. Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity / D.I. Khomskii // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2006. – Vol. 306. – P. 1-8.
19. Curie, P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique / P. Curie // *J. Phys.* – 1894. – Vol. 3. – P. 393-415.
20. Ландау, Л.Д. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // М.: Изд-во. «Наука», 1993. – 656 с.
21. Дзялошинский, И.Е. Теория геликоидальных структур в антиферромагнетиках / И.Е. Дзялошинский // *ЖЭТФ.* – 1964. – Т. 47. – № 3. – С. 992-1003.
22. Астров, Д.Н. Магнитоэлектрический эффект в окиси хрома / Астров Д.Н. // *ЖЭТФ.* – 1961. – Т. 40. – С. 1035-1041.
23. Смоленский, Г.А. Сегнетомагнетики / Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис // *УФН.* – 1982. – Т. 137. – № 3. – С. 415-448.
24. Kenzelmann, M.M. Field dependence of magnetic ordering in Kagomé-staircase compound  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  / M.M. Kenzelmann, A.B. Harris, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, Q. Huang, S. Park, G. Lawes, C. Broholm, N. Rogado, R.J. Cava, K.H. Kim, G. Jorge, A.P. Ramirez // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 74. – P. 014429-26.
25. Eerenstein, W. Multiferroic and magnetoelectric materials / W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott // *Nat.* – 2006. – Vol. 442. – P. 759-765.
26. Picozzi, S. First principles studies of multiferroic materials / S. Picozzi // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – Vol. 21 – P. 303201-18.
27. Khomskii, D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects / D. Khomskii // *Phys.* – 2009. – Vol. 2. – No. 20 – P. 1-8.
28. Liu, Y. A study of structural, ferroelectric, ferromagnetic, dielectric properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ – $\text{BaTiO}_3$  multiferroic composites / Y. Liu, Y. Wu, D. Li, Y. Zhang, J. Zhang, J. Yang // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2013. – Vol. 24. – P. 1900-1904.
29. Keffer, F. Spin current and magneto-electric effect in non-collinear magnets / F. Keffer // *Phys. Rev.* – 1962. – Vol. 126. – No. 3. – P. 896-900.

30. Lawes, G. Magnetically driven ferroelectric order in  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  / G. Lawes A.B. Harris, T. Kimura, N. Rogado, R.J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm, and A.P. Ramirez // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – Vol. 95. – P. 087205-4.
31. Крупичка, С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов / С. Крупичка // М.: Изд-во. «Мир», 1976. – Т. 1. – 360 с.
32. Ржанов, А.В. Титанат бария - новый сегнетоэлектрик / А.В. Ржанов // *УФН.* – 1949. – Т. XXXVIII. – Вып. 4. – С. 461-489.
33. Duong, V. Effect of structure on magnetoelectric properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  multiferroic composites / Giap V. Duong, R. Groessinger, R. Sato Turtelli // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – Vol. 310. – P. 361-363.
34. Fuentes-Cobas, L.E. Magnetoelectricity / L.E. Fuentes-Cobas, J.A. Matutes-Aquino, M.E. Fuentes-Montero // *Elsevier. Handbook of magnetic materials.* – 2011. – Vol. 19. – P. 130-224.
35. Zhou, J.-P. Hydrothermal synthesis and properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{@BaTiO}_3$  composites with well-matched interface / J.-P. Zhou, L. Lv, Q. Liu, Y.-X. Zhang, P. Liu // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2012. – Vol. 13. – P. 045001-12.
36. Walther, T. Hysteretic magnetoelectric behavior of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  composites prepared by reductive sintering and reoxidation / T. Walther, U. Straube, R. Köferstein, S.G. Ebbinghaus // *J. Mater. Chem. C.* – 2016. – P. 1-23.
37. Sarkar, B. Magnetic properties of mixed spinel  $\text{BaTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$  composites / B. Sarkar, B. Dalal, V.D. Ashok, K. Chakrabarti, A. Mitra, S.K. De // *J. App. Phys.* – 2014. – Vol. 115. – P. 123908-10.
38. Shen, J.H. Dielectric and magnetic properties of  $\text{BaTiO}_3\text{/NiFe}_2\text{O}_4$  composites / J.H. Shen, J. Zhou, X.M. Cui, Y.H. Wang // *Key Engineer. Mater.* – 2007. – Vols. 336-338. – P. 377-380.
39. Islam, R.A. Structure – Property Relationships of Near-Eutectic  $\text{BaTiO}_3\text{ – CoFe}_2\text{O}_4$  Magnetoelectric Composites, *Ferroelectrics - Characterization and Modeling* / R.A. Islam, M. Bichurin, S. Priya // Edited by Dr. Mickaël Lallart. – 2011. – P. 62-78.
40. Крупичка, С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов / С. Крупичка // М.: Изд-во. «Мир», 1976. – Т. 2. – 504 с.
41. Fuess, H. Structure aux rayons X, neutrons et propriétés magnétiques des orthovanadates de nickel et de cobalt / H. Fuess, E.F. Bertaut, R. Pauthenet, A. Durif // *Acta Cryst.* – 1970. – Vol. 26. – P. 2036-2046.
42. Qureshi, N. Magnetic properties of the Kagomé mixed compounds  $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_3\text{V}_2\text{O}_8$  / N. Qureshi, H. Fuess, H. Ehrenberg, T.C. Hansen, C. Ritter, K. Prokes, A. Podlesnyak, D. Schwabe // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 74. – P. 212407-4.



43. Wilson, N.R. Magnetic phase diagrams of the Kagomé stair case compounds  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$  and  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  / N.R. Wilson, O.A. Petrenko, G. Balakrishnan // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – Vol. 19. – P. 145257-6.
44. Qureshi, N. The magnetic composition–temperature phase diagram of the Kagome mixed system  $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_3\text{V}_2\text{O}_8$  / N. Qureshi, H. Fuess, H. Ehrenberg, T.C. Hansen, C. Ritter, P. Adelman, C. Meingast, Th. Wolf, Q. Zhang, W. Knafo // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20. – P. 095219-5.
45. Lawes, G Competing magnetic phases on a Kagomé staircase / G. Lawes, M. Kenzelmann, N. Rogado, K.H. Kim, G.A. Jorge, R.J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, A.B. Harris, T. Yildirim, Q.Z. Huang, S. Park, C. Broholm, A.P. Ramirez // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 93. – P. 247201-4.
46. Qureshi, N. Stabilization of multiferroic spin cycloid in  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  by light Co doping / N. Qureshi, E. Ressouche, A.A. Mukhin, V.Yu. Ivanov, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, V. Skumryev // Phys. Rev. B. – 2013. – Vol. 88. – P. 174412-8.
47. Yildirim, T. Phonons and magnetoelectric interactions in  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  / T. Yildirim, L.I. Vergara, J. Íñiguez, J.L. Musfeldt, A.B. Harris, N. Rogado, R.J. Cava, F. Yen, R.P. Chaudhury, B. Lorenz // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20. – P. 434214-11.
48. Harris, A.B. Towards a microscopic model of magnetoelectric interactions in  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  / A.B. Harris, T. Yildirim, A. Aharony, O. Entin-Wohlman // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 3. – P. 18433-16.
49. Kumarashi, A. Control of the multiferroic transition in  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  by transition metal doping / A. Kumarashi, G. Lawes // Phys. Rev. B – 2011. – Vol. 84. – P. 064447-7.
50. Vaknin, D. Commensurate-incommensurate magnetic phase transition in magnetoelectric single crystal  $\text{LiNiPO}_4$  / D. Vaknin, J.L. Zarestky, J.-P. Rivera, H. Schmid // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 92. – No. 20. – P. 207201-4.
51. Kharchenko, Yu.N. Weak ferromagnetism and an intermediate incommensurate antiferromagnetic phase in  $\text{LiNiPO}_4$  / Yu.N. Kharchenko, N.F. Kharchenko, M. Baran, R. Szymczak // Low Temp. Phys. – 2003. – Vol. 29. – P. 579-583.
52. Newnham, R.E. Neutron-diffraction study of  $\text{LiMnPO}_4$  / R.E. Newnham, R.P. Santoro, M.J. Redman // J. Phys. Chem. Solids. – 1965. – Vol. 26 – No. 2. – P. 445-447.
53. Vaknin, D. Weakly coupled antiferromagnetic planes in single-crystal  $\text{LiCoPO}_4$  / D. Vaknin, J.L. Zarestky, L.L. Miller, J.-P. Rivera, H. Schmid // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 65. – P. 224414-10.
54. Jensen, T.B.S. Field-induced magnetic phases and electric polarization in  $\text{LiNiPO}_4$  / T.B.S. Jensen, N.B. Christensen, M. Kenzelmann, H.M. Rønnow, C. Niedermayer, N.H. Andersen,

K. Lefmann, J. Schefer, M. Zimmermann, J. Li, J.L. Zarestky, D. Vaknin // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – Vol. 79. – P. 092412-4.

55. Li, J Tweaking the spin-wave dispersion and suppressing the incommensurate phase in  $\text{LiNiPO}_4$  by iron substitution / J. Li, T.B.S. Jensen, N.H. Andersen, J.L. Zarestky, R.W. McCallum, J.-H. Chung, J.W. Lynn, D. Vaknin // *Phys. Rev. B* – 2009. – Vol. 79. – P. 174435-7.

56. Jensen, T.B.S. Anomalous spin waves and the commensurate-incommensurate magnetic phase transition in  $\text{LiNiPO}_4$  / T.B.S. Jensen, N.B. Christensen, M. Kenzelmann, H.M. Rønnow, C. Niedermayer, N.H. Andersen, K. Lefmann, M. Jiménez-Ruiz, F. Demmel, J. Li, J.L. Zarestky, D. Vaknin // *Phys. Rev. B* – 2009. – Vol. 79. – P. 092413-4.

57. Toft-Petersen, R. Magnetic phase diagram of magnetoelectric  $\text{LiMnPO}_4$  / R. Toft-Petersen, N.H. Andersen, H. Li, J. Li, W. Tian, S.L. Bud'ko, Thomas B.S. Jensen, C. Niedermayer, M. Laver, O. Zaharko, J. W. Lynn, and D. Vaknin // *Phys. Rev. B*. – 2012. – Vol. 85. – P. 224415-7.

58. Toft-Petersen, R. High-field magnetic phase transitions and spin excitations in magnetoelectric  $\text{LiNiPO}_4$  / R. Toft-Petersen, J. Jensen, T.B.S. Jensen, N.H. Andersen, N.B. Christensen, C. Niedermayer, M. Kenzelmann, M. Skoulatos, M.D. Le, K. Lefmann, S.R. Hansen, J. Li, J.L. Zarestky, and D. Vaknin // *Phys. Rev. B*. – 2011. – Vol. 84. – P. 054408-10.

59. Santoro, R.P. Magnetic properties of  $\text{LiCoPO}_4$  and  $\text{LiNiPO}_4$  / R.P. Santoro, D.J. Segal, R.E. Newnham // *J. Phys. Chem. Solids* – 1966. – Vol. 27. – P. 1192-1193.

60. Tian, W. Neutron Scattering Studies of  $\text{LiCoPO}_4$  &  $\text{LiMnPO}_4$  / W. Tian, J. Li, H. Li, J.W. Lynn, J.L. Zarestky, and D. Vaknin // *J. Phys.: Confer. Ser.* – 2010. – Vol. 251. – P. 012005-4.

61. Tian, W. Spin dynamics in the magnetoelectric effect compound  $\text{LiCoPO}_4$  / W. Tian, J. Li, J.W. Lynn, J.L. Zarestky, and D. Vaknin // *Phys. Rev. B*. – 2008. – Vol. 78. – P. 184429-6.

62. Kornev, I. Magnetoelectric properties of  $\text{LiCoPO}_4$  and  $\text{LiNiPO}_4$  / I. Kornev, M. Bichurin, J.-P. Rivera, S. Gentil, H. Schmid, A.G.M. Jansen, P. Wyder // *Phys. Rev. B*. – 2000. – Vol. 62. – No. 18. – P. 12247-12253.

63. Lim, L. Synthesis of nanowire and hollow  $\text{LiFePO}_4$  cathodes for high-performance lithium batteries / L. Lim, C.S. Yoon, J. Cho // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. 20. – No. 14. – P. 4560-4564.

64. Pieczonka, N.P.W. Comparative study of  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  cathodes synthesized by polyol and solid-state reaction methods for Li-ion batteries / N.P.W. Pieczonka, Z. Liu, A. Huq, J.H. Kim // *J. Pow. Sour.* – 2013. – Vol. 230. – P. 122-129.

65. Rivera, J.-P. The linear magnetoelectric effect in  $\text{LiCoPO}_4$  revisited / J.-P. Rivera // *Ferroelec.* – 1994. – Vol. 161. – P. 147-164.

66. Van Aken, B.B. Observation of ferrotoroidic domains / B.B. Van Aken, J.P. Rivera, H. Schmid, M. Fiebig // *Nature*. – 2007. – Vol. 449. – P. 702-705.

67. Kiselev, S.V. Detection of magnetic order in ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> by neutron diffraction / S.V. Kiselev, R.P. Ozerov and G.S. Zdanov // *Sov. Phys. Dokl.* – 1963. – Vol. 7. – P. 742-744.
68. Moreau, J.M. Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> X-ray and neutron diffraction study / J.M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, and W.J. James // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1971. – Vol. 32. – P. 1315-1320.
69. Blaauw, C. Magnetic and structural properties of BiFeO<sub>3</sub> / C. Blaauw and F. van der Woude // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1973. – Vol. 6. – P. 1422-1431.
70. Fischer, P. Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO<sub>3</sub> / P. Fischer, M. Polemska, I. Sosnowska, M. Szymanski // *J. Phys. C: Solid St. Phys.* – 1980. – Vol. 13. – P. 1931-1940.
71. Palewicz, A. BiFeO<sub>3</sub> crystal structure at low temperatures / A. Palewicz, I. Sosnowska, R. Przeniosło, A.W. Hewat // *Acta Phys. Polon. A.* – 2010. – Vol. 117. – No. 2. – P. 296-301.
72. Teague, J.R. Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO<sub>3</sub> / J.R. Teague, R. Gerson and W.J. James // *Sol. Stat. Comm.* – 1970. – Vol. 8. – P. 1073-1074.
73. Bucci, J.D. The precision determination of the lattice parameters and the coefficients of thermal expansion of BiFeO<sub>3</sub> / J.D. Bucci, B.K. Robertson and W.J. James // *J. Appl. Cryst.* – 1972. – Vol. 5. – P. 187-191.
74. Tabares-Munoz, C. Measurement of the quadratic magnetoelectric effect on single crystal-line BiFeO<sub>3</sub> / C. Tabares-Munoz, J.P. Rivera, A. Bezingue, H. Schmid, A. Monnier // *J. Appl. Phys.* – 1985. – Vol. 24. – P. 1051-1053.
75. Kubel, F. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO<sub>3</sub> / F. Kubel, H. Schmid // *Acta Cryst. B.* – 1990. – Vol. 46. – P. 698-702.
76. Sosnowska, I. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite / I. Sosnowska, T.P. Neumaier, E. Steichele // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* – 1982. – Vol. 15. – P. 4835-4846.
77. Sosnowska, I. Investigation of the unusual magnetic spiral arrangement in BiFeO<sub>3</sub> / I. Sosnowska, M. Loewenhaupt, W.I.F. David, and R.M. Ibberson // *Phys. B.* – 1992. – Vols. 180-181 – P. 117-118.
78. Lee, S. Negative magnetostrictive magnetoelectric coupling of BiFeO<sub>3</sub> / S. Lee, M.T. Fernandez-Diaz, H. Kimura, Y. Noda, D.T. Adroja, S. Lee, J. Park, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, M. Mostovoy, J.-G. Park // *Phys. Rev. B.* – 2013. – Vol. 88. – P. 060103-5.
79. Popkov, A.F. Origin of the giant linear magnetoelectric effect in perovskitelike multiferroic BiFeO<sub>3</sub> / A.F. Popkov, M.D. Davydova, K.A. Zvezdin, S.V. Solov'yov, and A.K. Zvezdin // *Phys. Rev. B.* – 2016. – Vol. 93. – P. 094435-5.
80. Sosnowska, I. Origin of the long period magnetic ordering in BiFeO<sub>3</sub> / I. Sosnowska, A.K. Zvezdin // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1995. – Vol. 140 – No. 144. – P. 167-168.

81. Залесский, А.В. Концентрационный переход спин – модулированной структуры в однородное антиферромагнитное состояние в системе  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  по данным ЯМР на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  / А.В. Залесский, А.А. Фролов, Т.А. Химич, А.А. Буш // ФТТ. – 2003. – Т. 45. – С. 134-138.
82. Khomchenko, V.A. Structural transitions and unusual magnetic behavior in Mn-doped  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  perovskites / V.A. Khomchenko, I.O. Troyanchuk, D.V. Karpinsky, S. Das, V.S. Amaral, M. Tovar, V. Sikolenko, and J.A. Paixao // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2012. – Vol. 112. – P. 084102-6.
83. Karpinsky, D.V. Evolution of crystal structure and ferroic properties of La-doped  $\text{BiFeO}_3$  ceramics near the rhombohedral-orthorhombic phase boundary / D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, M. Tovar, V. Sikolenko, V. Efimov, A.L. Kholkin // J. All. Comp. – 2013. – Vol. 555. – P. 101-107.
84. Sosnowska, I. Crystal structure and spiral magnetic ordering of  $\text{BiFeO}_3$  doped with manganese / I. Sosnowska, W. Schäfer, W. Kockelmann, K.H. Andersen, I.O. Troyanchuk // Appl. Phys. A – 2002. – Vol. 74. – P. S1040-S1042.
85. Gabbasova, Z.V.  $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  (R = rare earth): a family of novel magnetoelectrics / Z.V. Gabbasova, M.D. Kuzmin, A.K. Zvezdin, I.S. Dubenko, V.A. Murashov, D.N. Rakov, I.B. Krynetsky // Phys. Lett. A. – 1991. – Vol. 158. – P. 491-498.
86. Yao, Q.R. Structure, phase diagram and magnetic properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  solid solution / Q.R. Yao, Y.H. Shen, P.C. Yang, H.Y. Zhou, G.H. Rao, Z.M. Wang, J.Q. Deng // Ceram. Inter. – 2016. – Vol. 42. – No. 5. – P. 6100-6106.
87. Palai, S.R.  $\beta$  phase and  $\beta$ - $\gamma$  metal-insulator transition in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  / S.R. Palai, R.S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S.J. Clark, J. Robertson, S.A.T. Redfern, G. Catalan, and J.F. Scott // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77. – P. 014110-11.
88. Амиров, А.А. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  / А.А. Амиров, А.Б. Батдалов, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина // ФТТ. – 2009. – Т. 51. – № 6. – С. 1123-1126.
89. Khomchenko, V.A. Crystal structure and magnetic properties of  $\text{Bi}_{0.8}(\text{Gd}_{1-x}\text{Ba}_x)_{0.2}\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.5, 1$ ) multiferroics / V.A. Khomchenko, V.V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, D.A. Kiselev, I.K. Bdikin, J.M. Vieira, A.L. Kholkin // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – Vol. 42. – P. 045418-6.
90. Shukla, D.K. Modifications in magnetic properties of  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  multiferroic using swift heavy ion irradiation / D.K. Shukla, Ravi Kumar, S. Mollah, R.J. Choudhary, P. Thakur, S.K. Sharma, N.B. Brookes, and M. Knobel // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 107. – P. 09D903-3.
91. Godovikov, S.K. Nanomechanics of the  $\gamma$ -irradiated atomic structure of  $\text{BiFeO}_3$  / S.K. Godovikov, S.M. Nikitin, E.A. Nikitina // Nanomech. Sci. Technol.: Int. J. – 2012. – Vol. 3. – No. 4. – P. 341-351.

92. Godovikov, S.K. Kinetics of the Emergence of Temporal Order in  $\gamma$ -Irradiated Crystals of  $\text{BiFeO}_3$  / S.K. Godovikov // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. – 2015. – Vol. 79. – No. 8. – P. 960-966.
93. Karpova, T.S. Thermal hydrolysis as a new method of synthesis of the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite / T.S. Karpova, V.G. Vasilyev, E.V. Vladimirova, and A.P. Nosov // Glass Phys. and Chem. – 2011. – Vol. 37. – No. 2. – P. 235-239.
94. Karpova, T. Effect of synthesis on the magnetostrictive properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite / T.S. Karpova, V.G. Vasilyev, E.V. Vladimirova, A.P. Nosov // Bull. RAS. Phys. – 2011. – Vol. 75. – No. 8. – P. 1036-1038.
95. Karpova, T.S. Synthesis of ferrite spinel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  by thermal hydrolysis and its magnetic properties / T.S. Karpova, V.G. Vasil'ev, E.V. Vladimirova, and A.P. Nosov // Inorgan. Mat.: Appl. Resear. – 2012. – Vol. 3. – No. 2. – P. 107-112.
96. Fomin, V.I. Raman scattering in a  $\text{LiNiPO}_4$  single crystal / V.I. Fomin, V.P. Gnezdilov, V.S. Kurnosov, A.V. Peschanskii, A.V. Yeremenko // Low Temp. Phys. – 2002. – Vol. 28. – No. 3. – P. 203-209.
97. Карпинский, Д.В. Магнитные и пьезоэлектрические свойства системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  вблизи перехода из полярной в антиполярную фазу / Д.В. Карпинский, И.О. Троянчук, О.С. Мантыцкая, Г.М. Чобот, В.В. Сиколенко, В. Ефимов, М. Товар // ФТТ. – 2014. – Т. 56. – Вып. 4. – С. 673-678.
98. Rodriguez-Corvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction / J. Rodriguez-Corvajal // Phys. B. – 1993. – Vol. 192. – P. 55-69.
99. CRYSTAL IMPACT GbR Kreuzherrenstr. 102 D-53227 Bonn Germany, 2011.
100. <http://materials.springer.com/>
101. Ковалев, О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Справочное руководство / О.В. Ковалев // М.: Изд-во. «Наука», 1986. – 368 с.
102. Озеров, Р.П. Структурная нейтронография / Р.П. Озеров // УФН. – 1951. – Т. XLV. – Вып. 4. – С. 481-552.
103. Sears, V.F. Neutron scattering lengths and cross sections / V.F. Sears // Neutron news. – 1992. – Vol. 3. – No. 3. – P. 26-37.
104. Гуденаф, Д. Магнетизм и химическая связь / Д. Гуденаф. Перев. с англ. под ред. Б.Е. Левина и С.С. Горелика. – М.: Изд-во. «Металлургия», 1966. – 328 с.
105. Ивановский, В.И. Физика магнитных явлений. Семинары. / В.И. Ивановский, Л.А Черникова; под ред. Е.И. Кондорского // М.: Изд-во Московского университета, 1981. – 288 с.

106. Изюмов, Ю.А. Магнитная нейтронография / Ю.А. Изюмов, Р.П. Озеров // М.: Изд-во. «Наука», 1966. – 532 с.
107. Shirane, G. A note on the magnetic intensities of powder neutron diffraction / G. Shirane // *Acta Cryst.* – 1959. – Vol. 12. – P. 282-285.
108. Преображенский, А.А. Магнитные материалы и элементы: учебник для студентов по спец. «Полупроводники и диэлектрики» / А.А. Преображенский. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во. «Высш. шк.», 1986. – 352 с.
109. Тикадзуми, С. Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства веществ / С. Тикадзуми. – М.: Изд-во. «Мир», 1983. – 304 с.
110. Валиев, Э.Э. Процессы формирования оксидных фаз с участием полимерно-солевых комплексов молибдата и вольфрамата аммония / Э.Э. Валиев, А.А. Остроушко, С.Г. Богданов, А.Н. Пирогов, А.Е. Теплых, Ю.В. Могильников // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* – 2001. – № 11. – С. 38-48.
111. Bale, H.D. Small angle X-ray scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties / H.D. Bale, P.W. Schmidt // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – Vol. 53, – P. 596-604.
112. Debye, P. Scattering by an inhomogeneous solid. II. The correlation function and its application P. Debye, H.R. Anderson, H. Brumberger // *J. Appl. Phys.* – 1957. – Vol. 28. – P. 679-684.
113. Свергун, Д.И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. – М: Из-во. «Наука», 1986. – 279 с.
114. Karpova, T. Synthesis of ultradisperse  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  spinel by thermal decomposition of citrate precursors and its magnetic properties / T. Karpova, V. Vassiliev, E. Vladimirova, V. Osotov, M. Ronkin, A. Nosov // *Ceram Intern.* – 2012. – Vol. 38. – P. 373-379.
115. Jin, L. Decoding the fingerprint of ferroelectric loops: comprehension of the material properties and structures / L. Jin, F. Li, and S. Zhang // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2014. – Vol. 97. – P. 1-27.
116. Zhang, L. Electrical, dielectric and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  composite films with core-shell structure / L. Zhang, J. Zhai, W. Mo, X. Yao // *Ferroelec.* – 2010. – Vol. 406. – P. 213-220.
117. Shvartsman, V.V. Converse magnetoelectric effect in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  composites with a core-shell structure / V.V. Shvartsman, F. Alawneh, P. Borisov, D. Kozodaev, D.C. Lupascu // *Smart Mater. Struct.* – 2011. – Vol. 20. – P. 075006-6.
118. Brown, W.F.Jr. Upper bound on the magnetoelectric susceptibility / W.F.Jr. Brown, R.M. Hornich, S. Shtrikman // *Phys. Rev.* – 1968. – Vol. 168. – P. 574-577.
119. Kociński, J. Commensurate and incommensurate phase transitions / J. Kociński. – Amsterdam, New York: Elsevier, 1990. – 422 p.

120. Bak, P. Commensurate phases, incommensurate phases and the devil's staircase / P. Bak // Rep. Prog. Phys. – 1982. – Vol. 45. – P. 587-629.
121. Zheludev, A. Field-induced commensurate-incommensurate phase transition in a Dzyaloshinskii-Moriya spiral antiferromagnet / A. Zheludev, S. Maslov, G. Shirane, Y. Sasago, N. Koide, K. Uchinokura // Phys. Rev. Lett. – 1997. – Vol. 78. – P. 4857-4860.
122. Cabrera, I. Coupled magnetic and ferroelectric domains in multiferroic  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  / I. Cabrera, M. Kenzelmann, G. Lawes, Y. Chen, W.C. Chen, R. Erwin, T.R. Gentile, J.B. Leão, J.W. Lynn, N. Rogado, R.J. Cava, C. Broholm // Phys. Rev. Lett. – 2009. – Vol. 103. – P. 087201-4.
123. Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский // М.: Наука, 1984. – 208 с.
124. Беркман, С. Катализ в неорганической и органической химии / С. Беркман, Д. Моррелл, Г. Эглофф // М.: Гостоптех. Издат., 1949. – Книга 1. – 751 с.
125. Rogado, N. The Kagome'-staircase lattice: magnetic ordering in  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  and  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$  / N. Rogado, G. Lawesb, D.A. Husec, A.P. Ramirezb, R.J. Cava // Sol. Stat. Comm. – 2002. – Vol. 124. – P. 229-233.
126. Lee, S. Temperature dependence of the propagation vector in  $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_8$  with  $x=0.1$  and  $0.5$  / S. Lee, H. Lee, Y.-N. Choi, M.A. Semkin, A.E. Teplykh, Yu.N. Skryabin, W.-H. Li, A.N. Pirogov // J. Magn. Magnet. Mater. – 2016. – Vol. 397. – P. 225-229.
127. Qureshi, N. Magnetic structure of the Kagomé mixed compound  $(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_3\text{V}_2\text{O}_8$  / N. Qureshi, H. Fuess, H. Ehrenberg, B. Ouladdiaf, J. Rodríguez-Carvajal, T.C. Hansen, Th. Wolf, C. Meingast, Q. Zhang, W. Knafo, H. Löhneysen // J. Phys. Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20. – P. 235228-6.
128. Abrahams, I. Structure of lithium nickel phosphate / I. Abrahams, K.S. Easson // Acta Cryst. C. – 1993. – Vol. 49. – P. 925-926.
129. Geller, S. Refinement of the structure of  $\text{LiMnPO}_4$  / S. Geller, J.L. Durand // Acta Cryst. – 1960. – Vol. 13. – P. 325-331.
130. Julien, C.M. Magnetic properties of lithium intercalation compounds / C.M. Julien, A. Ait-Salah, A. Mauger, F. Gendron // Ionics. – 2006. – Vol. 12. – P. 21-32.
131. Sugiyama, J Diffusive behavior in  $\text{LiMPO}_4$  with  $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  probed by muon-spin relaxation / J. Sugiyama, H. Nozaki, M. Harada, K. Kamazawa, Y. Ikeda, Y. Miyake, O. Ofer, M. Månsson, E.J. Ansald, K.H. Chow, G. Kobayashi, R. Kanno // Phys. Rev. B – 2012. – Vol. 85. – P. 054111-9.
132. Urusova, N.V. Magnetic ordering and crystal structure of  $\text{LiMPO}_4$  compounds with  $M = (\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni/Mn} \text{ and } \text{Ni/Co})$  / N.V. Urusova, M.A. Semkin, S. Lee, J.A. Barykina, D.G. Kellerman, A.E. Teplykh, A.N. Pirogov, A.S. Volegov, Yu.N. Skryabin // Ferroelec. – 2017. – Vol. 509. – P. 74-79.

133. Shi, Q. Low temperature heat capacity Study of  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$  and  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$  / Q. Shi, L. Zhang, M.E. Schlesinger, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield // J. Chem. Thermodynam. – 2013. – Vol. 61. – P. 51-57.
134. Loos, S. Heat capacity ( $C_p$ ) and entropy of olivine-type  $\text{LiFePO}_4$  in the temperature range (2 to 773) K / S. Loos, D. Gruner, M. Abdel-Hafiez, J. Seidela, R. Hüttla, A.U.B. Wolter, K. Bohmhammel, F. Mertens // J. Chem. Thermodynamics. – 2015. – Vol. 85. – P. 77-85.
135. Szewczyk, A. Phase transitions in single-crystalline magnetoelectric  $\text{LiCoPO}_4$  / A. Szewczyk, M.U. Gutowska, J. Wieckowski, A. Wisniewski, R. Puzniak, R. Diduszko // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84. – P. 104419-9.