

06,11

## Мёссбауэровские исследования свойств твердых растворов $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ ( $x = 0.2 \div 1.0$ ; $\Delta x = 0.1$ )

© А.С. Камзин<sup>1</sup>, Е.П. Смирнова<sup>1</sup>, В.Г. Семенов<sup>2</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 7 июля 2020 г.

В окончательной редакции 18 июля 2020 г.

Принята к публикации 30 июля 2020 г.

Проведены систематические мёссбауэровские исследования магнитной структуры и фазового перехода в твердом растворе  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ , где  $x$  варьируется от 0.2 до 1.0 с шагом 0.1. Мультиферроик  $\text{BiFeO}_3$  модифицирован введением перовскита  $\text{SrTiO}_3$  и получены твердые растворы  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ , обладающие одновременно ферромагнитными и сегнетоэлектрическими свойствами при комнатной температуре. В полученных системах  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ , по данным рентгеновских дифракционных исследований, отсутствуют какие-либо дополнительные фазы, тогда как мёссбауэровские данные указывают на присутствие муллинита ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) при содержании  $\text{SrTiO}_3$  в твердом растворе от  $x = 1.0$  до  $x = 0.8$ . Мёссбауэровские спектры системы  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  при комнатной температуре показывают, что с уменьшением в твердом растворе количества  $\text{BiFeO}_3$ , понижаются значения магнитного сверхтонкого поля и увеличиваются ширины линий поглощения из-за ослабления магнитного обменного взаимодействия. Для составов с  $x < 0.5$  мёссбауэровские спектры указывают на парамагнитное состояние твердого раствора. На основании зависимости интенсивности зеемановских линий от содержания  $\text{BiFeO}_3$  в твердом растворе  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  установлено, что переход в парамагнитное состояние системы  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  при комнатной температуре происходит вблизи значения  $x = 0.4$  (между  $x = 0.3$  и  $x = 0.5$ ).

**Ключевые слова:** мёссбауэровские исследования, мультиферроики, твердые растворы  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ , фазовый переход.

DOI: 10.21883/FTT.2020.12.50211.145

### 1. Введение

Материалы, объединяющие магнитотвердые и магнитомягкие [1], или сегнетоэлектрические (СЭ) и ферромагнитные/антиферромагнитные [2–5] свойства являются предметом интенсивных исследований в связи с ключевыми открытиями, касающимися их теории, методов синтеза и характеристик. Материалы, впервые полученные Смоленским с соавторами (см. [2] и ссылки там), обладают двумя сосуществующими параметрами порядка (магнитной и электрической поляризацией), тем самым обеспечивая эффективный путь контроля магнетизма электрическими полями, что важно для применений в новых типах многофункциональных устройств следующего поколения [3–6], в том числе и для биомедицины [6]. Позже такие материалы были названы мультиферроиками (МФ) [7].

Широко изучаемым прототипом МФ является оксид  $\text{BiFeO}_3$  (BFO), впервые синтезированный и исследованный Смоленским с соавторами [8,9]. Феррит  $\text{BiFeO}_3$  обладает обоими типами дальнего порядка: при температурах ниже  $T_C = 1110$  К является сегнетоэлектриком (СЭ), а ниже  $T_N = 643$  К — антиферромагнетиком (АФМ) [10,11]. Для практического использования

МФ необходимо, чтобы при комнатной температуре между ферромагнитной (ФМ) и СЭ фазами существовала хорошая магнитоэлектрическая (МЭ) связь [3–5]. Однако, большинство однофазных МФ проявляют мультиферроидные свойства при температурах ниже комнатной. Так, из-за спирально-модулированной спиновой структуры  $\text{BiFeO}_3$ , впервые установленной в [12], наложенной на АФМ-порядок  $G$ -типа, в поликристаллах  $\text{BiFeO}_3$  при комнатной температуре отсутствует макроскопическая намагниченность и остается проблема управления намагниченностью с помощью электрического тока или электрическим током с помощью намагниченности. В последние годы были предприняты усилия по устранению этих ограничений физических свойств и усилению магнитных свойств различными способами, например, с помощью контроля спирально-модулированного магнитного упорядочения, конструирования подрешетки и формирования сильных ферромагнитных фаз (см [4,5] и ссылки там). Популярным является легирование  $\text{BiFeO}_3$  титанатом бария со структурой перовскита  $\text{BaTiO}_3$ , потому, что твердые растворы (ТР)  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  при  $x \leq 0.6$  при комнатной температуре обладают спонтанной поляризацией, а также в них наблюдается ферромагнетизм [5,13–17].

В последние годы вырос интерес к ТР  $\text{BiFeO}_3$  с добавлением титаната стронция ( $\text{SrTiO}_3$ ) или кальция ( $\text{CaTiO}_3$ ), которые не являются сегнетоэлектриками [18–29]. Было показано, что система  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  обладает требуемой структурной стабильностью и нужными электрическими свойствами, возможно потому, что при легировании  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$ , количество неперовскитных примесей уменьшается из-за повышенной стабильности фазы перовскита. При небольших количествах легирования  $\text{BiFeO}_3$  титанатом стронция ( $\text{SrTiO}_3$ ) формируются ТР, обладающие при комнатной температуре одновременно ферримагнитными и сегнетоэлектрическими свойствами [20–29].

Несмотря на многочисленные работы по изучению ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{MTiO}_3$  ( $M$  — Ba, Sr, Pb, Ca или Sr), проблема происхождения ферримагнетизма, а также эволюции фазового перехода в этих системах остается невыясненной. Так, в системе  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  усиление намагниченности приписывается подавлению спиральной спиновой структуры  $\text{BiFeO}_3$  [24]. В работах [17,29] утверждается, что происхождение ферримагнетизма в ТР  $\text{BiFeO}_3-\text{BaTiO}_3$  полностью обусловлено гранулами гексагонального феррита  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , (а в случае  $\text{BiFeO}_3/\text{PbTiO}_3$  — гранулами феррита  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), формируемыми в таких малых количествах ( $< 1 \text{ wt.}\%$ ), что их невозможно обнаружить с помощью обычной методики порошковой рентгеновской дифракции [17,29].

Свойства феррита  $\text{BiFeO}_3$  и ТР на его основе  $\text{BiFeO}_3/\text{MTiO}_3$  ( $M$  — Ba, Sr) широко исследованы различными методиками [5,18–29]. Мёссбауэровская спектроскопия также использовалась для изучения феррита  $\text{BiFeO}_3$  (см. [11,30,31] и ссылки там) и системы  $\text{BiFeO}_3-\text{BaTiO}_3$  [32–35], тогда как мёссбауэровские исследования системы  $\text{BiFeO}_3-\text{SrTiO}_3$  отсутствуют.

В настоящей работе представлены результаты систематических мёссбауэровских исследований эволюции магнитного фазового перехода и причин происхождения ферримагнетизма в твердых растворах  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  при варьировании  $x$  от 1.0 до 0.2 (с шагом  $\Delta x = 0.1$ ).

## 2. Материалы и методики экспериментов

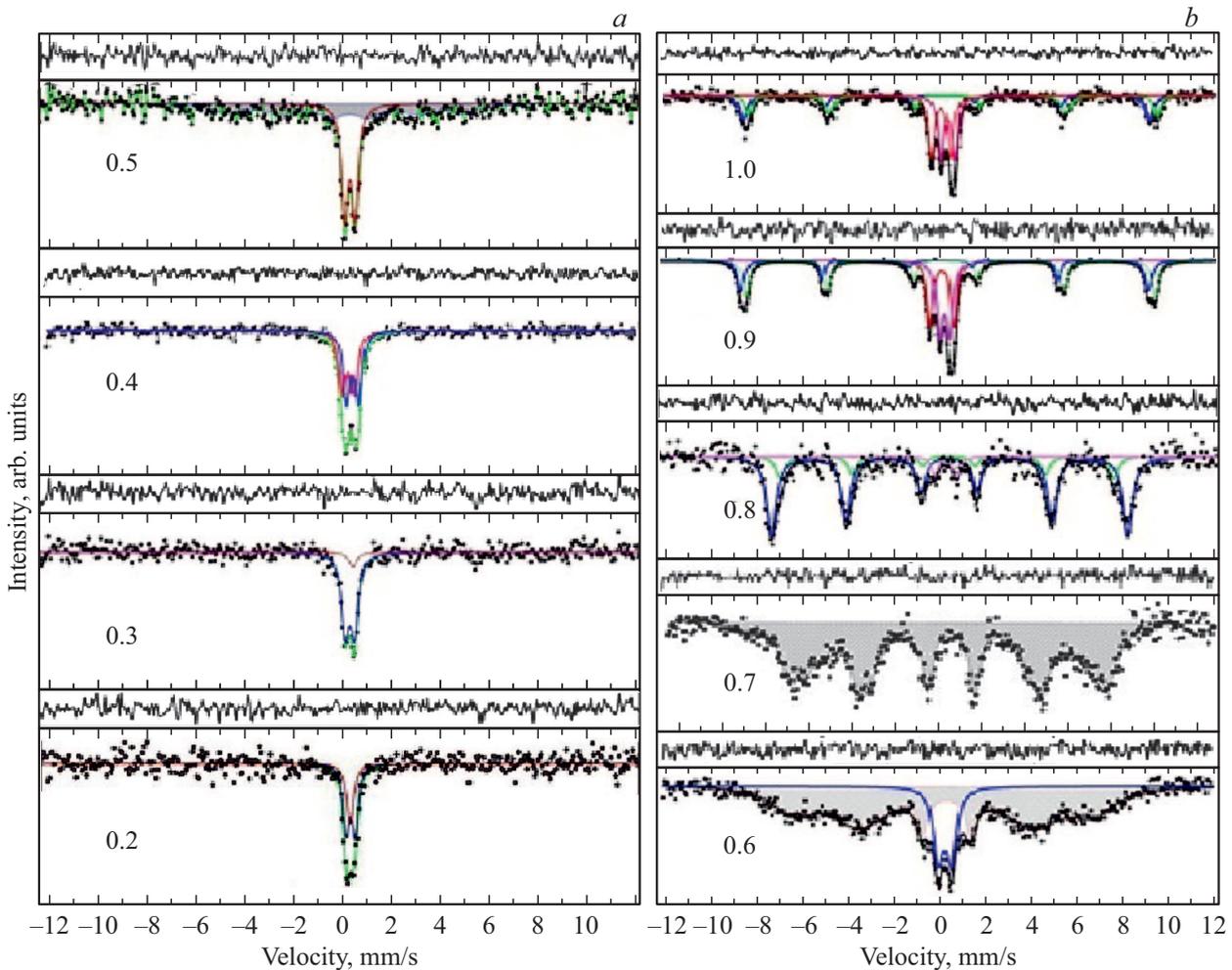
Образцы твердых растворов  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $\Delta x = 0.1$ ) изготавливались по обычной керамической технологии [23,27]. В качестве исходных реактивов использовались особо чистые оксиды  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и карбонат стронция  $\text{SrCO}_3$ . Порошки смешивали в соответствии со стехиометрической формулой и перемалывали в ацетоне в течение двенадцати часов, чтобы получить гомогенную смесь. Смесь прокаливали в платиновых тиглях при температурах от 1155 до 780°C в течение 4–21 h, температура и время отжига уменьшались с увеличением концентрации феррита висмута. Окончательный отжиг образцов ТР  $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3$  прово-

дился при температурах 1350–900°C в течение одного часа. Температура отжига понижалась по мере повышения количества  $\text{BiFeO}_3$  в ТР. Для получения номинально чистого  $\text{BiFeO}_3$  окончательный отжиг проводился при 850°C в течение 10 min с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры. Плотность полученных образцов составляла 92–96% от рентгеновской плотности. Рентгеноструктурный анализ образцов проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3. При этом использовалось излучение рентгеновской линии  $\text{CuK}_\alpha$  с длиной волны  $\lambda = 1.54178$  и никелевый фильтр, излучение возбуждалось электронным пучком при ускоряющем напряжении 38 kV и токе 18 mA. Сканирование проводилось в интервале углов  $2\theta$  от 10 до 160° с шагом 0.1°. При измерениях параметров решетки в качестве эталона использовался германий.

Магнитная структура и фазовые состояния синтезированных твердых растворов  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  исследованы с помощью мёссбауэровского спектрометра с регистрацией гамма-квантов от источника  $^{57}\text{Co}(\text{Rd})$  в геометрии пропускания через образец. Несмотря на то, что  $\text{Bi}$  имеет очень высокий коэффициент поглощения мёссбауэровских гамма-квантов с энергией 14.4 keV, исследуемые ТР не были обогащены изотопом  $^{57}\text{Fe}$ , и мёссбауэровские измерения были проведены на системах  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  с природным содержанием изотопа железа  $^{57}\text{Fe}$ . При больших временах измерений были получены экспериментальные спектры достаточно высокого качества, что позволило провести их качественную математическую обработку, чтобы выявить каждую компоненту. Скоростная шкала калибровалась с использованием фольги  $\alpha\text{-Fe}$  толщиной 6  $\mu\text{m}$  при комнатной температуре. Для математической обработки экспериментальных мёссбауэровских спектров ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  использовался специализированный программный пакет MOSFIT, разработанный в Институте химии СПбГУ [36]. В основу программы заложена процедура минимизации функционала „ $\chi$ -квадрат“ модифицированным методом линеаризации Ньютона [37]. Данный алгоритм используется практически во всех современных программах математического анализа мёссбауэровских спектров. В качестве формы спектральных линий в экспериментальном спектре принята функция Лоренца. Кроме того, в этом же пакете MOSFIT для обработки экспериментальных спектров методом восстановления функции распределения сверхтонких магнитных полей заложен алгоритм DISTR, эффективность которого была продемонстрирована в [38].

## 3. Результаты экспериментов и обсуждение

Экспериментальные мёссбауэровские спектры (МС) ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  при  $0.2 \leq x \leq 1$ , представлены на рис. 1. При математической обработке МС по методу наименьших квадратов с лоренцевской формой линий с помощью компьютерной программы [36]



**Рис. 1.** Мёссбауэровские спектры твердых растворов  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  ( $x = 0.2 \div 1.0$ ).

наилучшее согласие с экспериментальными МС было получено при использовании моделей, включающих два зеемановских секстиплета (двенадцать линий лоренцевской формы), дублеты и синглеты в различных сочетаниях (в зависимости от количества  $\text{SrTiO}_3$  в системе  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ ). На рис. 1 экспериментальные значения показаны точками, а полученные модельные спектры представлены в виде сплошных линий. По положениям линий поглощения на экспериментальных спектрах были рассчитаны величины параметров сверхтонких взаимодействий (СТВ), а именно: квадрупольных расщеплений (QS), изомерных сдвигов (IS) и эффективных магнитных полей ( $H_{\text{eff}}$ ), приведенные в таблице. Величины изомерных сдвигов (IS) даны относительно металлической фольги  $\alpha\text{-Fe}$ .

Анализ мёссбауэровских спектров и рассчитанных из МС параметров СТВ (таблица) показал, что при содержании в твердом растворе  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  феррита  $\text{BiFeO}_3$  от 0.2 до 0.3 на МС (см. рис. 1) наблюдаются только синглет и дублет. При  $x = 0.4$  синглет преобразуется в дублет и МС состоит из двух дублетов. Магнитные компоненты в этой области

содержания  $\text{BiFeO}_3$  на МС отсутствуют полностью. Следовательно, в области концентрации  $\text{BiFeO}_3$  от  $x = 0.2$  до 0.5 МС состоят из линий, указывающих на парамагнитное состояние ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ . Можно предположить, что дублет и синглет при содержании в ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  феррита  $\text{BiFeO}_3$  от  $x = 0.2$  до 0.3 и два дублета при  $x = 0.4$  соответствуют ионам железа, занимающим октаэдрические и тетраэдрические положения в кристаллической структуре исследуемых ТР. Рассчитанные из МС ТР при  $0.2 < x < 0.5$  значения QS для дублетов от 0.355 до 0.411 mm/s, согласуются с величинами QS = 0.44–0.41 mm/s, полученными для  $\text{BiFeO}_3$  выше температуры Нееля ( $T_N = 643\text{ K}$ ) [10].

Переход в область концентрации  $\text{BiFeO}_3$  в ТР  $x > 0.4$  приводит (рис. 1) к понижению интенсивности линий парамагнитного дублета. При  $x = 0.5$  два дублета на МС преобразуются в один дублет, имеющий следующие параметры СТВ: IS = 0.357 mm/s, QS = 0.427 mm/s. Такой дублет соответствует парамагнитной фазе, то же значение  $T_N = 643\text{ K}$  было получено в других работах (см. например [10,39]). Высокое квадрупольное расщепление (QS = 0.427 mm/s) указывает на большие градиенты

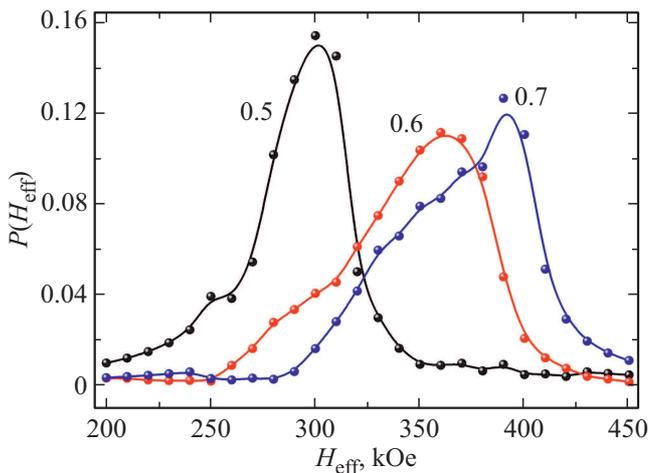
Расчитанные из мёссбауэровских спектров твердых растворов  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  амплитуды первых и шестых линий в случае зеемановских секстиплетов первых линий в случае дублетов (A), ширины линий (G), параметры сверхтонких взаимодействий: изомерные сдвиги (IS), квадрупольные расщепления (QS) и эффективные магнитные поля ( $H_{\text{eff}}$ ), а также относительные интенсивности компонент линий (дублетов и секстиплетов) в % от общей площади линий.

$x$	Компоненты	Амплитуды	$G$ , mm/s	IS, mm/s	QS, mm/s	$H_{\text{eff}}$ , Т	Интенсивности, %
1.0	Dublet 1	$19173 \pm 79$	$0.26 \pm 0.02$	$0.29 \pm 0.01$	$0.80 \pm 0.01$	—	26
	Dublet 2	$19032 \pm 811$	$0.26 \pm 0.02$	$0.43 \pm 0.01$	$0.33 \pm 0.01$	—	26
	Sextupl.1	$7831 \pm 940$	$0.34 \pm 0.06$	$0.43 \pm 0.02$	$0.14 \pm 0.04$	$49.4 \pm 0.1$	20
	Sextupl.2	$6431 \pm 105$	$0.28 \pm 0.06$	$0.47 \pm 0.01$	$0.20 \pm 0.03$	$49.8 \pm 0.1$	26
0.9	Dublet1	$31171 \pm 982$	$0.28 \pm 0.01$	$0.23 \pm 0.01$	$0.95 \pm 0.01$	—	23
	Dublet2	$33214 \pm 987$	$0.30 \pm 0.01$	$0.35 \pm 0.01$	$0.39 \pm 0.01$	—	26
	Sextupl.1	$14699 \pm 938$	$0.30 \pm 0.01$	$0.25 \pm 0.01$	$0.18 \pm 0.02$	$49.5 \pm 0.1$	19
	Sextupl.2	$17680 \pm 984$	$0.29 \pm 0.03$	$0.48 \pm 0.01$	$0.18 \pm 0.01$	$49.7 \pm 0.1$	32
0.8	Dublet	$2452 \pm 681$	$0.33 \pm 0.13$	$0.24 \pm 0.05$	$0.83 \pm 0.10$	—	6
	Sextupl.1	$2668 \pm 550$	$0.43 \pm 0.08$	$0.39 \pm 0.03$	$0.08 \pm 0.07$	$39.4 \pm 0.3$	19
	Sextupl.2	$9616 \pm 500$	$0.50 \pm 0.24$	$0.45 \pm 0.04$	$0.03 \pm 0.02$	$42.5 \pm 0.1$	75
0.7	Sextupl.	—	—	—	—	290	—
	Min $H_{\text{eff}}$	—	—	0.38	0.18	390	—
	Max $P(H_{\text{eff}})$	—	—	—	—	450	—
	Max $H_{\text{eff}}$	—	—	—	—	—	—
0.6	Dublet	$21358 \pm 825$	$0.46 \pm 0.03$	$0.38 \pm 0.01$	$0.50 \pm 0.01$	—	15
	Sextupl.	$7282 \pm 381$	$2.11 \pm 0.23$	$0.37 \pm 0.03$	$0.19 \pm 0.05$	$36.5 \pm 0.4$	85
0.5	Dublet	$8315 \pm 422$	$0.31 \pm 0.02$	$0.36 \pm 0.01$	$0.43 \pm 0.01$	—	44
	Sextupl.	$698 \pm 149$	$1.57 \pm 0.02$	$0.25 \pm 0.12$	$0.27 \pm 0.02$	$30.1 \pm 1.2$	56
0.4	Dublet 1	$13330 \pm 174$	$0.31 \pm 0.03$	$0.28 \pm 0.02$	$0.42 \pm 0.01$	—	48
	Dublet 2	$15809 \pm 262$	$0.28 \pm 0.08$	$0.43 \pm 0.01$	$0.41 \pm 0.01$	—	52
0.3	Singlet	$1654 \pm 2067$	$0.38 \pm 0.95$	$0.49 \pm 0.25$	—	—	9
	Dublet	$8700 \pm 776$	$0.35 \pm 0.04$	$0.36 \pm 0.02$	$0.37 \pm 0.06$	—	91
0.2	Singlet	$3475 \pm 4519$	$0.34 \pm 0.35$	$0.33 \pm 0.02$	—	—	35
	Dublet	$3744 \pm 2891$	$0.30 \pm 0.12$	$0.36 \pm 0.02$	$0.36 \pm 0.08$	—	65

электрического поля (ГЭП) на ядрах ионов  $^{57}\text{Fe}$ . В случае высокоспиновых ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , имеющих сферическую симметрию электронной среды, основной вклад в ГЭП должен быть связан с искажением кристаллической структуры. Изменение при переходе от  $x = 0.5$  к  $x = 0.6$  относительного вклада дублета (который составляет около 44% при  $x = 0.5$  и 15% при  $x = 0.6$ ), оцененного по площадям линий спектра, может быть связано со структурным преобразованием кристаллической решетки ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  в области значений  $x$  от 0.5 до 0.6.

При  $x = 0.5$  на фоне парамагнитного дублета появляется зеемановский секстиплет с ширинами линий, более чем в шесть раз превышающими естественную ширину линий  $^{57}\text{Fe}$ . Величина среднего эффективного поля при этом составляет  $\sim 300$  кОе. Увеличение количества  $\text{BiFeO}_3$  в ТР от  $x = 0.5$  до  $x = 0.8$  при-

водит к повышению интенсивности с одновременным уменьшением ширины линий зеемановских компонент. Интенсивность парамагнитного дублета при этом уменьшается и исчезает при  $x = 0.7$ . Наблюдаемые в ТР  $x(\text{BiFeO}_3)-(1-x)\text{SrTiO}_3$  в области  $x$  от 0.5 до 0.7 зеемановские секстиплеты в МС с уменьшающимися ширинами линий формируются из-за упорядочения сверхобменных магнитных взаимодействий вследствие уменьшения случайного замещения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре ТР немагнитными ионами Ti. Следовательно, расширение распределений сверхтонкого магнитного поля и понижение средних значений  $H_{\text{eff}}$  с уменьшением содержания  $\text{BiTiO}_3$  в ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  в области  $0.7 \leq x \leq 0.5$  означает постепенное магнитное фазовое превращение из упорядоченной спиновой структуры во все более неупорядоченную магнитную фазу и затем, при  $x \leq 0.4$ , ТР переходит в парамагнитное состояние.



**Рис. 2.** Распределения сверхтонкого магнитного поля  $P(H_{\text{eff}})$ , восстановленные из мёссбауэровских спектров системы  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  при  $x = 0.5, 0.6$  и  $0.7$  при комнатной температуре.  $P(H_{\text{eff}})$  — вероятность распределения сверхтонкого магнитного поля в произвольных единицах.

Представленные на рис. 2 функции распределения  $H_{\text{eff}}$  восстановлены из МС ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  в области значений  $x$  от 0.5 до 0.7 в предположении линейной корреляции изомерного сдвига и квадрупольного расщепления с величиной  $H_{\text{eff}}$ . Все три функции  $P(H_{\text{eff}})$  имеют по одному локальному максимуму. Полученные средние значения сверхтонкого магнитного поля увеличиваются от  $\langle H_{\text{eff}} \rangle = 30.14 \text{ Т}$  для  $x = 0.5$  до  $\langle H_{\text{eff}} \rangle = 36.47 \text{ Т}$  для  $x = 0.6$  и до  $\langle H_{\text{eff}} \rangle = 39.0 \text{ Т}$  для  $x = 0.7$ , что отражает повышение напряженности магнитных взаимодействий, связанное с повышением количества  $\text{BiFeO}_3$  и температуры магнитного фазового перехода в системе  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ . Такое значительное изменение  $\langle H_{\text{eff}} \rangle$  предполагает, что в структуре решетки ТР ионы  $\text{Ti}$  занимают положения ионов  $\text{Fe}$ , и распределение ионов  $\text{Ti}$  в положениях  $\text{Fe}$  при повышении в ТР количества  $\text{SrTiO}_3$  делает функцию  $P(H_{\text{eff}})$  более широкой и ассиметричной по сравнению с наблюдаемой для  $\text{BiFeO}_3$ . Понижение  $\langle H_{\text{eff}} \rangle$  при этом происходит за счет увеличения числа ионов  $\text{Ti}$ , в  $\text{BiFeO}_3$  и, как следствие, уменьшения количества ионов железа вокруг атома  $\text{Fe}$ . Разность сверхтонких полей, соответствующих максимумам ассиметричных пиков в функциях распределения  $P(H_{\text{eff}})$  в системе  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  в области  $0.5 < x < 0.7$  (таблица) не соответствует таковым при пространственной спин-модулированной структуре (ПСМС) в  $\text{BiFeO}_3$ . Это означает, что замещение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Ti}^{4+}$  разрушает ПСМС.

Дальнейшее повышение содержания  $\text{BiFeO}_3$  в ТР до  $x = 0.8$  приводит к сужению линий зеемановских секстиплетов на МС (рис. 1) до ширин приблизительно в полтора раза больше естественной ширины линии поглощения  $^{57}\text{Fe}$ . На фоне зеемановских секстиплетов наблюдается один дублет с линиями небольшой ин-

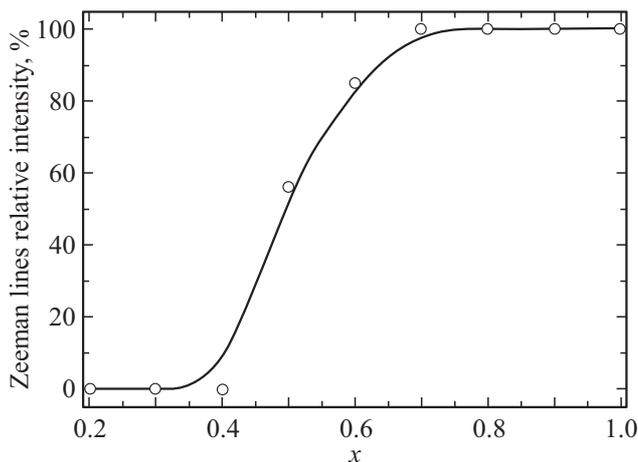
тенсивности, но большим квадрупольным расщеплением (см. таблицу). В области концентраций  $\text{BiFeO}_3$  от 0.9 до 1.0 МС состоят из двух квадрупольных дублетов, наблюдаемых на фоне зеемановского секстиплета с ширинами линий чуть больше естественной. При этом интенсивности линий секстиплетов становятся несимметричными относительно нуля скоростей, аналогично показанным для  $\text{BiFeO}_3$  в [30,31,35,39,40]. Мёссбауэровские спектры образцов с  $x = 0$  и  $x = 0.9$  (рис. 1) были разложены на два секстиплета и два дублета). Рассчитанные из МС величины параметров СТВ для секстиплетов, приведенные в таблице, находятся в хорошем согласии с опубликованными данными и являются типичными для  $\text{BiFeO}_3$  (см., например [30,31,35,39,40] и ссылки там). Следовательно, эти два секстиплета в области  $0.9 \leq x \leq 1.0$  однозначно принадлежат фазе  $\text{BiFeO}_3$ .

Как было сказано выше, в МС исследуемых образцов при  $x = 0.9$  и 1.0 на фоне зеемановского секстиплета в области нуля скоростей наблюдаются дополнительные линии. Математическая обработка МС при  $x = 0.9$  и 1.0 показала, что эти дополнительные линии состоят из двух дублетов одинаковой интенсивности. Параметры СТВ, рассчитанные для этих дублетов (таблица) указывают, что они принадлежат ионам железа находящимся в высокоспиновом состоянии ( $\text{Fe}^{3+}$ ) и занимающим октаэдрические и тетраэдрические подрешетки. Сравнение с параметрами муллениита величин IS и QS, полученных из МС ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  при  $x = 0.9$  и 1.0 (таблица) показало, что эти параметры совпадают со значениями, соответствующими мулленииту ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ), впервые полученному и исследованному в [41]. Результаты работы [41] подтверждены в [35,42–46]. Следует отметить, что величины IS в работах [41,42] даны относительно нитропруссиды натрия, а не  $\alpha$ -железа. Следовательно, примесной фазой в синтезированных образцах ТР при  $x = 0.9$  и 1.0 является  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Площади линий дублетов фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  в МС ТР составляют 49% и 52% для  $x = 0.9$  и  $x = 1.0$ , соответственно, что означает увеличение количества примесной фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  с повышением от  $x = 0.9$  до  $x = 1.0$ .

Можно утверждать, что наблюдаемый в МС ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  при  $x = 0.8$  дублет также принадлежит фазе  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , зарождающейся при синтезе этого ТР, и в спектре наблюдаются только линии дублета большей интенсивности. Подтверждением этого вывода является величина QS этого дублета (таблица), которая аналогична значению QS дублета с большими интенсивностями линий. Важно отметить, что мёссбауэровская спектроскопия является более чувствительным методом для обнаружения этой вторичной фазы, чем рентгеновская дифракция.

#### 4. Магнитный фазовый переход

На рис. 3 показана зависимость от содержания  $\text{BiFeO}_3$  (или от величины  $x$ ) относительной интенсивности



**Рис. 3.** Зависимость относительной интенсивности линий зеемановских секстиплетов от содержания  $\text{BiFeO}_3$  (от  $x$ ) в твердом растворе  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ , полученная из МС ТР.

зеемановских секстиплетов, полученных из МС системы  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ . Как видно на рис. 3, кривая интенсивности зеемановских секстиплетов начинает резкое понижение при  $x \approx 0.7$  и достигает нуля при  $x = 0.5$ , что и соответствует магнитному фазовому переходу. Таким образом, в области значений  $x$  между 0.4 и 0.5 переход системы  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  в парамагнитное состояние происходит при комнатной температуре, то есть, ниже значений  $T_N$ , полученных из измерений намагниченности (см. например [21,22,24,26] и ссылки там). Следует отметить, что значения температуры перехода  $T_N$  в ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  в зависимости от концентрации  $\text{SrTiO}_3$ , определенные из измерений намагниченности в [21,22,24,26], различаются между собой. Наблюдение гистерезиса в исследованиях намагниченности указывает на магнитоупорядоченное состояние, в то время как узкий квадрупольный дублет на МС означает парамагнитное состояние образца.

Температура перехода в магнитоупорядоченное состояние зависит от размера частиц. В [47] было показано, что суперпарамагнитная релаксация появляется в частицах  $\text{BiFeO}_3$  размером  $\sim 50$  nm и менее. Диаметр исследуемых нами частиц составляет  $\sim 200$  nm, что достаточно далеко от суперпарамагнитного состояния, и „схлопывание“ зеемановских секстиплетов в МС в парамагнитный дублет происходит только при достижении критической температуры  $T_N$ . Следовательно, несоответствие между магнитными измерениями намагниченности и мёссбауэровскими данными не может быть объяснено с точки зрения простой разности наблюдаемых с помощью этих двух методов температур блокировки, связанных с суперпарамагнитной релаксацией, поскольку в любом случае из мёссбауэровских измерений можно было бы ожидать, что переход в парамагнитное состояние происходит при более высоких концентрациях  $\text{SrTiO}_3$  в ТР, по сравнению с полученными выше. Единственная

разница в этих методиках заключается в том, что измерения намагниченности образцов проводятся при наложении внешнего магнитного поля, тогда при исследованиях методом мёссбауэровской спектроскопии внешнее магнитное поле отсутствует. Можно предположить, что это наблюдение свидетельствует об индуцированном магнитным полем фазовом переходе, обусловленном наличием сильной магнитоэлектрической или магнитоупругой связи. О сосуществовании в  $\text{BiFeO}_3$  большой электрической поляризации и магнитного порядка, а также о наблюдении индуцированного электрическим полем фазового перехода типа спин-флоп сообщалось в [48,49], соответственно. В [50] было показано, что при наложении внешнего магнитного поля происходит преобразование структуры  $\text{BiFeO}_3$ . Следовательно, различия в определении  $T_N$  при использовании мёссбауэровских измерений и магнитных измерений намагниченности вносит приложенное внешнее магнитное поле.

## 5. Исследования фазового состава и причин формирования магнитного состояния в твердых растворах $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$

Наблюдаемые МС  $\text{BiFeO}_3$  состоят только из зеемановских секстиплетов (см. например [30,31,35,39,40] и ссылки там), тогда как МС исследуемых ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  в области значений  $x$  от 0.8 до 1.0 (рис. 1) указывают на присутствие вторичной фазы муллениита ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ), не обнаруженной в ТР методом рентгеновской дифракции (см. [20,27] и ссылки там). Можно утверждать, что муллениит влияет на магнитные свойства ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ . Однако, переход соединения  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  в магнитоупорядоченное состояние происходит при  $T_N = 264$  K, поэтому при комнатной температуре муллениит является парамагнитным и не дает вклада в намагниченность ТР, а может только ухудшить магнитные свойства ТР.

На присутствие в  $\text{BiFeO}_3$  примесных фаз муллениита ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) или силлениита ( $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ) указывают как рентгенограммы, так и МС, полученные в различных работах, как например [35,51–59]. Обзоры работ, в которых наблюдались примесные фазы в  $\text{BiFeO}_3$ , даны в [55,58]. Формирование примесных фаз в  $\text{BiFeO}_3$  обусловлено тем, что  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  в интервале температур от  $\sim 447$  до  $\sim 767^\circ\text{C}$  термодинамически стабильнее, чем  $\text{BiFeO}_3$  [60,61]. Концентрационный интервал существования фазы  $\text{BiFeO}_3$  узок, в отличие от весьма широких областей кристаллизации  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ , поэтому кинетика образования фаз при синтезе  $\text{BiFeO}_3$  может сопровождаться формированием примесной фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и/или  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  [53,55,58–60]. Оптимальные температурные области формирования наночастиц  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  были определены в работах [53,61–65]. Эти результаты подразумевают, что для входа в область, в которой феррит  $\text{BiFeO}_3$  является

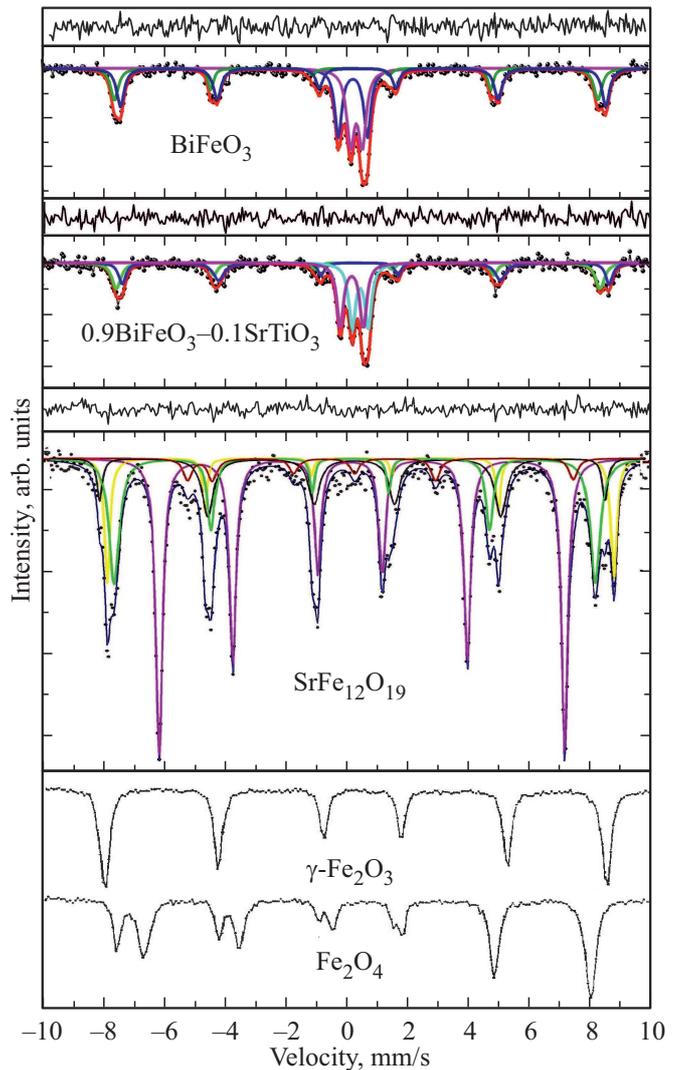
стабильным, требуется температура выше  $\sim 767^\circ\text{C}$ , но из-за перитектического разложения  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  верхний предел температуры ограничен значением  $\sim 790^\circ\text{C}$  [65].

Для объяснения усиления магнитных свойств в  $\text{BiFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  были проведены расчеты из первых принципов, и было предсказано [66], что часть ионов железа при нормальных условиях может находиться в низкоспиновом состоянии ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Поэтому в [66] было сделано предположение, что большая намагниченность насыщения формируется в  $\text{BiFeO}_3$  за счет присутствия значительной доли  $\text{Fe}^{2+}$  (см. также [4] и ссылки там). Экспериментальное подтверждение перехода ионов железа из высокоспинового ( $\text{Fe}^{3+}$ ) в низкоспиновое ( $\text{Fe}^{2+}$ ) состояние, сопровождаемого увеличением величины QS в два раза, было получено исследованиями  $\text{BiFeO}_3$  при давлении 46 ГПа [67].

Суммарное намагничивание в  $\text{BiFeO}_3$ , как полагают в [68], является результатом появления ионов  $\text{Fe}^{4+}$ , необходимых для компенсации заряда при внедрении ионов  $\text{Sr}^{2+}$  в структуру феррита висмута. Ионы  $\text{Fe}^{4+}$  изменяют магнитную спиновую структуру  $\text{BiFeO}_3$  от антиферромагнитной в ферримагнитную. На полученных МС ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  (рис. 1) не обнаружены зеемановские секстиплеты и квадрупольные дублеты с параметрами СТВ, присущими  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ , что означает отсутствие в исследуемых ТР таких ионов железа. Величины IS и QS рассчитанные из МС (таблица) принадлежат ионам железа  $\text{Fe}^{3+}$ , что указывает, что в исследуемых твердых растворах имеются только ионы железа в высокоспиновом состоянии ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Следовательно, ферримагнитный фазовый переход в исследуемых ТР не может быть результатом наличия ионов  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{4+}$ .

Высокий магнитный момент в ТР, как полагают в [69,70], обусловлен примесной фазой магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), формируемой при синтезе феррита  $\text{BiFeO}_3$  [69]. В [71] также было высказано предположение, что при синтезе феррита  $\text{BiFeO}_3$  могут образоваться такие примеси, как маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) или магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), существенно повышающие намагниченность образцов. Маггемит в  $\text{BiFeO}_3$  в количестве  $\sim 1\text{ wt.}\%$  был обнаружен с помощью рентгеновской дифрактометрии, однако мёссбауэровская спектроскопия этого не подтвердила [35]. В [17,29] утверждается, что возникновение ферримагнетизма в ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{MTiO}_3$  ( $M = \text{Ba}, \text{Pb}$ ), полностью обусловлено гранулами гексагонального феррита  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  [17] или  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  [29]. Гранулы гексаферритов формируются при синтезе ТР, причем в таких малых количествах ( $< 1\text{ wt.}\%$ ), что их невозможно обнаружить с помощью обычной методики порошковой рентгеновской дифракции.

На рис. 4 приведены МС маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и гексагонального феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . На том же рис. 4 представлены МС  $\text{BiFeO}_3$  и ТР  $0.9\text{BiFeO}_3-0.1\text{SrTiO}_3$ . При сравнении спектров твердого раствора  $0.9\text{BiFeO}_3-0.1\text{SrTiO}_3$  и гексаферрита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  можно увидеть, что если бы в составе ТР имелся



**Рис. 4.** Мёссбауэровские спектры при комнатной температуре (сверху вниз) феррита  $\text{BiFeO}_3$ , твердого раствора  $0.9\text{BiFeO}_3-0.1\text{SrTiO}_3$ , гексагонального феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  даже в количестве единиц %, то на МС ТР  $0.9\text{BiFeO}_3-0.1\text{SrTiO}_3$  в областях скорости —  $6.3\text{ mm/s}$  и  $7.2\text{ mm/s}$  должны были бы присутствовать линии поглощения, принадлежащие гексагональному ферриту  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Такое наложение зеемановских секстиплетов наблюдалось на МС ТР  $\text{BiFeO}_3-\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  с большим содержанием гексагонального феррита стронция [72].

На МС  $0.9\text{BiFeO}_3-0.1\text{SrTiO}_3$  (рис. 4) не наблюдается линий поглощения, принадлежащих  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Можно предположить, что отсутствие на МС ТР  $0.9\text{BiFeO}_3-0.1\text{SrTiO}_3$  линий, принадлежащих  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 4), связано с перекрытием секстиплетов, соответствующих  $\text{BiFeO}_3$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Однако, математический анализ экспериментальных спектров ТР не показал присутствия на МС ТР линий, принадлежащих  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , что указывает на отсутствие в исследуемых ТР

$0.9\text{BiFeO}_3-0.1\text{SrTiO}_3$  примесной фазы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Сравнение МС  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и ТР  $0.9\text{BiFeO}_3-0.1\text{SrTiO}_3$  показывает, что в случае присутствия в ТР магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) на МС ТР при скоростях — 6.8 mm/s и 8 mm/s должны наблюдаться линии, принадлежащие  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Таким образом, мёссбауэровские данные указывают, что вторичные фазы, такие как маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) или гексаферрит ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) в исследуемых ТР не наблюдаются, поэтому они не могут являться причинами формирования макроскопического ферромагнетизма в ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ . Возникновение макроскопической намагниченности в системе  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  может быть связано с модификацией углов связи  $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$  при замещении ионов Bi и Fe ионами Sr и Ti, соответственно. Изменение угла связи может привести к скосу антиферромагнитных подрешеток и появлению ферромагнетизма. Кроме того, частичное замещение ионами Sr и Ti ионов Bi и Fe может нарушить циклоидальную структуру спинов матрицы  $\text{BiFeO}_3$ , что также приводит к возникновению макроскопической намагниченности в исследуемых ТР.

## 6. Заключение

Впервые проведены мёссбауэровские исследования системы твердых растворов (ТР)  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  ( $x = 0.2 \div 1.0$ ,  $\Delta x = 0.1$ ), синтезированных методом твердофазной реакции. Целью работы было изучение и создание экологически чистых бессвинцовых материалов, обладающих свойствами мультиферроиков.

Мёссбауэровские исследования показали, что магнитная структура и свойства ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  находятся в сильной зависимости от количества  $\text{SrTiO}_3$  в матрице  $\text{BiFeO}_3$ . Впервые из мёссбауэровских исследований установлено, что переход системы  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  в парамагнитное состояние при комнатной температуре происходит вблизи значения  $x = 0.4$ . Определенная величина точки перехода отличается от значений, полученных из измерений намагниченности, потому что, в отличие от магнитных, мёссбауэровские измерения проводятся без внешнего магнитного поля, индуцирующего магнитное упорядочение в исследуемых образцах.

Данные мёссбауэровских исследований указывают, что ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ , а также вторичные фазы, такие как маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) или гексагональный феррит ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) в исследуемых ТР не наблюдаются, поэтому не могут являться причинами формирования макроскопического ферромагнетизма в ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ . Мёссбауэровскими измерениями установлено, что в ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  (в области значений  $x$  от 0.8 до 1.0) присутствует вторичная фаза  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , тогда как метод дифракции рентгеновских лучей показал, что синтезированные ТР

$x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  однофазны и вторичные фазы отсутствуют.

Наблюдаемое магнитное поведение в твердом растворе  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  может формироваться за счет введения  $\text{SrTiO}_3$ , при этом циклоидальная спиновая структура  $\text{BiFeO}_3$ , подавляется. Появление магнитного упорядочения также может быть вызвано немагнитными ионами  $\text{Ti}^{4+}$ , занимающими положения ионов Fe в кристаллической структуре, нарушающими антиферромагнитную матрицу  $\text{BiFeO}_3$  и вводящими слабый магнитный порядок посредством связей  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Ti}^{4+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ . При любом из этих механизмов по мере повышении концентрации  $\text{SrTiO}_3$  в ТР эффект замещения ионов Fe ионами Ti усиливается и продолжает нарушать антиферромагнитное упорядочение, уменьшая намагниченность образца.

Таким образом, ввиду уникальных характеристик исходных компонентов ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$  продемонстрировал интересную эволюцию, включающую сосуществование и взаимодействие сегнетоэлектричества и ферромагнетизма / антиферромагнетизма. Обнаруженные свойства ТР  $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ , а также высокая экологическая чистота (отсутствие свинца) делает эти материалы многообещающими для многофункциональных приложений, в том числе и для биомедицинских.

Представленные результаты были получены благодаря высокой чувствительности мёссбауэровской спектроскопии в определении фазовых состояний и всех имеющихся в образце железосодержащих примесей, что недоступно другим известным методикам.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] А.С. Камзин, P. Lampen-Kelley, M.H. Phan. ФТТ **56**, 767 (2016).
- [2] G.A. Smolenskii, V.A. Bokov. J. Appl. Phys. **35**, 915 (1964).
- [3] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, M. Trassin. Nature Mater. **1**, 16046 (2016).
- [4] J. Wu, Zh. Fan, D. Xiao, J. Zhu, J. Wang. Prog. Mater. Sci. **84**, 335 (2016).
- [5] T. Zheng, C. Zhao, J. Wu, K. Wang, J.F. Li. Scripta Mater. **155**, 11 (2018).
- [6] A. Kargol, L. Malkinski, G. Caruntu. Biomedical Applications of Multiferroic Nanoparticles. In Advanced Magnetic Materials / Ed. L. Malkinski (2012). 230 p.
- [7] H. Schmid. Ferroelectrics **162**, 1 (1994).
- [8] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская, С.Н. Попов, В.А. Исупов. ЖТФ **28**, 2152 (1958).
- [9] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская. ФТТ **1**, 1562 (1959).
- [10] C. Blaauw, F. van der Woude. J. Phys. C **6**, 1422 (1973).
- [11] G. Catalan, J.F. Scott. Adv. Mater. **21**, 2463 (2009).

- [12] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele. *J. Phys. C* **15**, 4835 (1982).
- [13] I.H. Ismailzade, R.M. Ismailov, A.I. Alekberov, F.M. Salaev. *Phys. Status Solidi A* **68**, K81 (1980).
- [14] R. Kiyonagi, T. Yamazaki, Y. Sakamoto, H. Kimura, Y. Noda, K. Ohya, S. Torii, M. Yonemura, J. Zhang, T. Kamiyama. *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 024603 (2012).
- [15] S.-C. Yang, A. Kumar, V. Petkov, S. Priya. *J. Appl. Phys.* **113**, 144101 (2013).
- [16] V. Kothai, A. Senyshyn, R. Ranjan. *J. Appl. Phys.* **113**, 084102 (2013).
- [17] A. Kumar, B. Narayan, R. Pachat, R. Ranjan. *Phys. Rev. B* **97**, 064103 (2018).
- [18] С.А. Федулов, Л.И. Пятигорская, Ю.Н. Веневцев. *Кристаллография* **10**, 291 (1965).
- [19] N. Itoh, T. Shimura, W. Sakamoto, T. Yogo. *J. Cer. Soc. Jpn.* **117**, 1369 (2009).
- [20] Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, Н. Schmidt, Н.В. Зайцева, М. Weihnacht. *ФТТ* **51**, 2348 (2009).
- [21] A.Y. Kim, S.H. Han, J.S. Kim, Ch. Cheon. *J. Korean. Cer. Soc.* **48**, 307 (2011).
- [22] Z.Z. Ma, Z.M. Tian, J.Q. Li, C.H. Wang, S.X. Huo, H.N. Duan, S.L. Yuan. *Solid State Sci.* **13**, 2196 (2011).
- [23] Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, Н.В. Зайцева, Н. Schmidt, М. Weihnacht. *ФТТ* **56**, 960 (2014).
- [24] S. Vura, P.S. Anil Kumar, A. Senyshyn, R. Ranjan. *J. Magn. Mater.* **365**, 76 (2014).
- [25] N.A. Boldyrev, A.V. Pavlenko, A.V. Nazarenko, A.V. Turik, E.I. Sitalo, A.A. Amirov, V.V. Rodionova, K.A. Chichay, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko. *Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications*. Nova Science Publishers, N.Y. (2016). P. 253.
- [26] H. Liu, X. Yang. *Ferroelectrics* **500**, 310 (2016).
- [27] Е. Смирнова, А. Сотников, Н. Зайцева, Н. Schmidt. *ФТТ* **60**, 107 (2018).
- [28] M. Makarovic, A. Bencan, J. Walker, B. Malic, T. Rojac. *J. Euro. Cer. Soc.* **39**, 3693 (2019).
- [29] A. Kumar, A. Kumar, S. Saha, H. Basumatary, R. Ranjan. *Appl. Phys. Lett.* **114**, 022902 (2019).
- [30] V. Rusakov, V. Pokatilov, A. Sigov, M. Matsnev, A. Pyatakov. *EPJ Web Conf.* **185**, 07010 (2018).
- [31] A. Puhon, B. Bhushan, S. Satpathy, S.S. Meena, A.K. Nayak, D. Rout. *Appl. Surf. Sci.* **493**, 593 (2019).
- [32] K. Kowal, E. Jartych, P. Guzdek, P. Stoch, B. Wodecka-Duś, A.B. Malesa, A. Antolak-Dudka, D. Oleszak, T. Pikula. *Nukleonika* **60**, 109 (2015).
- [33] M. Escobar Castillo, V.V. Shvartsman, D. Gobeljic, Y. Gao, J. Landers, H. Wende, D.C. Lupascu. *Nanotechnology* **24**, 355701 (2013).
- [34] G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, J.-M. Le Breton, H. Chiron, J. Juraszek, T.-J. Park, S.S. Wong. *Phys. Rev. B* **82**, 024431 (2010).
- [35] S. Madolappa, A.V. Anupama, P.W. Jaschin, K.B.R. Varma, B. Sahoo. *Bull. Mater. Sci.* **39**, 593 (2016).
- [36] В.Г. Семенов, В.В. Панчук. Программа обработки мёссбауэровских спектров MossFit. Частное сообщение.
- [37] И.Н. Силин. Стандартная программа для решения задач методом наименьших квадратов. Препринт ОИЯИ. 1967 № 11-3362.
- [38] C. Wivel, S. Mørup. *J. Phys. E* **14**, 605 (1981).
- [39] A. Sobolev, I. Presniakov, V. Rusakov, A. Belik, M. Matsnev, D. Gorchakov, I. Glazkova. *AIP Conf. Proc.* **1622**, 104 (2014).
- [40] R.A.M. Gotardo, D.S.F. Viana, M. Olzon-Dionysio, S.D. Souza, D. Garcia, J.A. Eiras, M.F.S. Alves, L.F. Cotica, I.A. Santos, A.A. Coelho. *J. Appl. Phys.* **112**, 104112 (2012).
- [41] В.А. Боков, Г.В. Новиков, В.А. Трухтанов, С.И. Юшук. *ФТТ*, **11**, 2871 (1969).
- [42] E. Kostiner, G.L. Shoemaker. *J. Solid State Chem.* **3**, 186 (1971).
- [43] T.-J. Park, G.C. Papaefthymiou, A.R. Moodenbaugh, Y. Maoa, S.S. Wong. *J. Mater. Chem.* **15**, 2099 (2005).
- [44] S.-U. Weber, T.M. Gesing, J. Röder, F.J. Litterst, R.X. Fischer, K.-D. Becker. *Int. J. Mater. Res.* **103**, 430 (2012).
- [45] A. Kirsch, M. Mangir Murshed, P. Gaczynski, K.-D. Becker, T.M. Gesing. *Z. Naturforsch. B* **71**, 447 (2016).
- [46] A. Panda, R. Govindaraj, K. Vinod, G. Amarendra. *AIP Conf. Proc.* **1953**, 120058 (2018).
- [47] T.-J. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, A.R. Moodenbaugh, S.S. Wong. *Nano Lett.* **7**, 766 (2007).
- [48] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J.F. Marucco, S. Fusil. *Phys. Rev. B* **76**, 024116 (2007).
- [49] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, A.M. Bataille, A. Goukasov. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 227602 (2008).
- [50] B. Ruetz, S. Zvyagin, A.P. Pyatakov, A. Bush, J.F. Li, V.I. Belotelov, A. K. Zvezdin, D. Viehland. *Phys. Rev. B* **69**, 064114 (2004).
- [51] D. Maurya, H. Thota, A. Garg, B. Pandey, P. Chand, H.C. Verma. *J. Phys.: Condens. Mater.* **21**, 026007 (2009).
- [52] M. Ncube, D. Naidoo, K. Bharuth-Ram, D. Billing, H. Masenda, D.R. Sahu, B.K. Roul, R.M. Erasmus. *Hyperfine Interact.* **219**, 83 (2013).
- [53] N.A. Lomanova, V.G. Semenov, V.V. Panchuk, V.V. Gusarov. *J. Alloys Comp.* **528**, 103 (2012).
- [54] О.В. Проскурина, М.В. Томкович, А.К. Бачина, В.В. Соколов, Д.П. Данилевич, В.В. Панчук, В.Г. Семенов, В.В. Гусаров. *ЖОХ* **87**, 1761 (2017).
- [55] J.-L. Ortiz-Quiñonez, U. Pal, M.S. Villanueva. *Inorg. Chem.* **57**, 6152 (2018).
- [56] S.K. Pradhan, J. Das, P.P. Rout, V.R. Mohanta, S.K. Das, S. Samantray, D.R. Sahu, J.L. Huang, S. Verma, B.K. Roul, J. Phys. Chem. Solids **71**, 1557 (2010).
- [57] A. Rectu, S. Agarwal, A. Sanghi. *J. Appl. Phys.* **110**, 073909 (2011).
- [58] J. Silva, A. Reyes, H. Esparza, H. Camacho, L. Fuentes. *Integr. Ferroelectric.* **126**, 47 (2011).
- [59] S. Phapale, R. Mishra, D. Das. *J. Nuclear Mater.* **373**, 137 (2008).
- [60] S.M. Selbach, M.A. Einarsrud, T. Grande. *Chem. Mater.* **21**, 169 (2009).
- [61] T. Rojac, A. Bencan, B. Malic, G. Tutuncu, J.L. Jones, J.E. Daniels, D.J. Damjanovic. *Am. Ceram. Soc.* **97**, 1993 (2014).
- [62] N.A. Lomanova, V.V. Gusarov. *Nanosystems: Phys. Chem. Mathem.* **4**, 696 (2013).
- [63] Н.А. Ломанова, М.В. Томкович, В.В. Соколов, В.В. Гусаров. *ЖОХ* **86**, 1605 (2016).
- [64] N.A. Lomanova, M.V. Tomkovich, V.V. Sokolov, V.L. Ugolkov, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, I.V. Pleshakov, M.P. Volkov, V.V. Gusarov. *J. Nanopart. Res.* **20**, 17 (2018).
- [65] R. Palai, R. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. Clark, J. Robertson, S. Redfern, G. Catalan, J. Scott. *Phys. Rev. B* **77**, 14110 (2008).

- [66] M. Goffinet, J. Iniguez, P. Ghosez. Phys. Rev. B **86**, 024415 (2012).
- [67] И.С. Любутин, А.Г. Гаврилок, В.В. Стружкин. Письма в ЖЭТФ **88**, 601 (2008).
- [68] R. Das, T. Sarkar, K. Mandal, J. Phys. D **45**, 455002 (2012).
- [69] S. Vijayanand, H.S. Potdar, P.A. Joy. Appl. Phys. Lett. **94**, 182507 (2009).
- [70] J. Sharma, A. Kumar, S. Kumar, A.K. Srivastava. Appl. Phys. A **123**, 522 (2017).
- [71] N. Kumar, N. Panwar, B. Gahtori, N. Singh, H. Kishan, V.P.S. Awana. J. Alloys Comp. **501**, L29 (2010).
- [72] J.E.V. de Morais, R.G.M. Oliveira, M.A.S. Silva, M.M. Costa, A.J.M. Sales, V.L. Bessa, A.R. Rodrigues, I.F. Vasconcelos, J. Goldsmith, T.K. Carroll, A.S.B. Sombra. J. Alloys Comp. **735**, 2111 (2018).

*Редактор Е.Ю. Флегонтова*