На правах рукописи

СЁМКИН Михаил Александрович

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

01.04.11 – Физика магнитных явлений

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2017

Работа выполнена на кафедре магнетизма и магнитных наноматериалов Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

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

Официальные оппоненты – **Козленко Денис Петрович,** доктор физико-математических наук, Международная межправительственная организация Объединенный институт ядерных исследований (г. Дубна), начальник научно-экспериментального отдела нейтронных исследований конденсированных сред Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка

Гареева Зухра Владимировна, доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук (г. Уфа), заведующий Лабораторией теоретической физики

Ведущая организация – Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (г. Красноярск)

Защита состоится «22» декабря 2017 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.24 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248 (зал заседаний диссертационного совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=273926

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, доцент Овчинников А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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]. Величина магнитоэлектрического эффекта (магнитоэлектрический коэффициент – α) в композитных мультиферроиках составляет ($1\cdot10^{-1}$–$1\cdot10^{0}$) В·см$^{-1}$·Э$^{-1}$ [5] и превосходит на один-два порядка величину $\alpha < 1\cdot10^{-2}$ В·см$^{-1}$·Э$^{-1}$ для однофазных систем [6]. Магнитоэлектрический эффект в композитах достаточен для их 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 в широком интервале температур, понимание работы устройств на основе мультиферроиков 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 подсистемами. 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, спиральный механизм, согласно которому величина электрической поляризации пропорциональна произведению волнового вектора магнитной структуры и вектора перпендикулярного к плоскости поворота намагниченности [13]. На основе этого механизма удается количественно описать скачки поляризации в $BiFeO_3$ [7] и поворот электрической поляризации на 90° в орторомбических манганитах типа $RMnO_3$ [14]. С другой стороны, этот механизм

не подходит для объяснения возникновения поляризации в мультиферроике $CaMn_2O_7$ [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 $Ni_3V_2O_8$.

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 приложений этих материалов в устройствах записи и хранения информации, датчиков магнитного поля и т.д.

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, будут 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 $T_{эл.} \leq T_{магн.}$, 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 $(y)M Fe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$ с M = (Ni, Co); y = (0.2; 0.3; 0.4), исследованы с помощью измерений восприимчивости, теплоемкости и дифракции нейтронов.

В композитных мультиферроиках $(y)M Fe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$ 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.

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 ($0.1 \le x \le 0.5$) стабилизирует низкотемпературную несоизмеримую магнитную структуру до температуры 2.8 K.

Особенности зависимости волнового вектора магнитной структуры от температуры (и концентрации) соединений $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ позволяют установить границу и температуру перехода в состояние мультиферроика, в котором одновременно существует спонтанная поляризация и магнитное упорядочение.

Обнаружено, что температурная зависимость теплоемкости $LiNiPO_4$ и $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ 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 $LiNiPO_4$ кобальтом понижает температуру перехода соизмеримая – несоизмеримая антиферромагнитная структура, а допирование марганцем, напротив повышает температуру перехода.

В интервале (300–600) K установлена температурная зависимость среднего магнитного момента ионов железа в мультиферроике $Bi_{0.9}Ba_{0.1}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_3$. Получено, что допирование титанитом 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 могут быть использованы, во-первых, при получении композитных мультиферроиков $(y)M Fe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$, M = (Ni, Co) с заданными свойствами. Во-вторых, температурные (концентрационная) зависимости волнового вектора магнитной структуры образцов $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ 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 $LiNi_{0.9}M_{0.1}PO_4$, где M = (Co, Mn) позволяют оценить влияние допирования на температуру перехода соизмеримая – несоизмеримая фаза – парамагнитное состояние. Изменение структурного состояния при облучении образца $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ 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 были получены уточненные данные о кристаллической структуре и магнитном состоянии мультиферроиков, рассмотренных в настоящей работе. Помимо этих методов применялись также следующие: малоугловое рассеяние нейтронов, энергодисперсионный элементный анализ, электронная микроскопия, измерения тепловых свойств и диэлектрических характеристик.

Положения, выносимые на защиту

1. Формирование композитов $(y)CoFe_2O_4$+$(1-y)BaTiO_3$, где y = (0.2–0.4) сопровождается увеличением степени обращенности шпинели. В композитах $(y)MFe_2O_4$+$(1-y)BaTiO_3$ элементарная ячейка шпинели меньше, а титаната бария больше, чем ячейки в исходных соединениях.

2. В мультиферроиках $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ допирование ионами кобальта стабилизирует низкотемпературную (поляризованную) фазу. Поведение температурной и концентрационной зависимостей волнового вектора магнитной структуры указывает на температуру (концентрацию) перехода от поляризованной фазы в неполяризованную.

3. В мультиферроиках $LiNi_{0.9}M_{0.1}PO_4$, где M = (Co, Mn) допирование кобальтом понижает, а марганцем повышает температуру перехода соизмеримая – несоизмеримая фаза и температуру Нееля.

4. Облучение быстрыми нейтронами ($\Phi = 4.6\cdot10^{19}$ н/см^2) образца $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$, содержащего примесные фазы $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$, значительно понижает концентрацию примесных фаз. Изменение структурного состояния $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ сопровождается появлением спонтанной намагниченности.

Степень достоверности и апробация 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.

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 и семинарах: VII Moscow In-

ternational 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 PhD.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 (PTCNPCM-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.).

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 автореферата.

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 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, выполнена постановка цели и задач работы, показана научная новизна исследования и сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор результатов научных исследований по теме диссертации. Описываются основные типы мультиферроиков и их магнитные свойства, фазовые диаграммы, температурные зависимости спонтанной поляризации и магнитоэлектрического коэффициента, критические температуры. Рассмотрены характеристики композитных (двухфазных) и гомогенных (однофазных) мультиферроиков. К группе двухфазных мультиферроиков относятся композитные материалы ($NiFe_2O_4$+$BaTiO_3$ и $CoFe_2O_4$+$BaTiO_3$). К группе однофазных мультиферроиков относятся соединения на основе $Ni_3V_2O_8$, $LiNiPO_4$, $LiMnPO_4$, $BiFeO_3$ и другие. Соединения этой группы разделяют на два типа. В мультиферроиках первого типа, дальний магнитный порядок формируется при более низкой температуре, чем появляется поляризация. В мультиферроиках второго типа поляризация возникает при более низких температурах, чем реализуется дальний магнитный порядок.

Вторая глава 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.

Для исследований кристаллической и магнитной структуры композитных мультиферроиков выбраны материалы (y)$NiFe_2O_4$+(1-y)$BaTiO_3$ и (y)$CoFe_2O_4$+ +(1-y)$BaTiO_3$ с y = (0.2; 0.3; и 0.4). Соединения $Bi_{0.9}Ba_{0.1}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_3$, $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$, и $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$, в которых магнитное упорядочение наблюдается при более низких температурах, чем возникает спонтанная поляризация, являются представителями первого типа мультиферроиков. Соединения $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ с x = (0.1; 0.3; 0.5) и $LiNi_{0.9}M_{0.1}PO_4$ с M = (Co; Mn), в которых поляризация появляется ниже температуры магнитного упорядочения, относятся к мультиферроикам второго типа.

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

В настоящей работе, большинство выбранных для исследований 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 Отделе работ на атомном реакторе Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН (реактор ИВВ-2М, г. Заречный, Россия), в КАЕРИ (реактор HANARO, г. Тэджон, Республика Корея), и Институте Лауэ-Ланжевена (ректор ILL, г. Гренобль, Франция).

Рентгенографический анализ и магнитные методы измерений являются дополнительными методами в данной работе. Рентгенографические и магнитные

измерения выполнены в Уральском федеральном университете (г. Екатеринбург, Россия) и Сеульском национальном университете (г. Сеул, Республика Корея). Кроме того, применялись малоугловое рассеяние нейтронов, энергодисперсионный элементный анализ, сканирующая электронная микроскопия, измерения тепловых свойств и диэлектрических характеристик.

Третья глава посвящена исследованию структурного состояния и магнитных свойств композитных мультиферроиков $(y)M\mathrm{Fe_2O_4}+(1\text{-}y)\mathrm{BaTiO_3}$, где M = (Co, Ni) и y = (0.2; 0.3; 0.4). Эти композиты представляют собой смесь магнитных $M\mathrm{Fe_2O_4}$ и пьезоэлектрических частиц $\mathrm{BaTiO_3}$. При комнатной температуре кристаллическая структура магнитной ($M\mathrm{Fe_2O_4}$) подсистемы хорошо описывается кубической пространственной группой $Fd\text{-}3m$, а структура ферроэлектрической ($\mathrm{BaTiO_3}$) подсистемы – тетрагональной группой $P4mm$.

В качестве примера, на рисунке 1 показана нейтронограмма композита $(0.2)\mathrm{CoFe_2O_4}+(0.8)\mathrm{BaTiO_3}$. Из анализа нейтронограмм $(y)M\mathrm{Fe_2O_4}+(1\text{-}y)\mathrm{BaTiO_3}$ следует, что с ростом содержания магнитного компонента увеличивается отношение интенсивности рефлексов шпинели $(400)_ш$, $(440)_ш$ (на углах $2\theta \approx 50.9^\circ$ и 74.8°), к интенсивности отражения рефлекса $(111)_m$ (на $2\theta \approx 45.8^\circ$), обусловленного рассеянием нейтронов на титанате бария. Из рисунка 1 видно, что рефлексы шпинели и титаната бария не перекрываются на углах $2\theta \leq 78^\circ$. Это позволило нам получить значения параметров кристаллической и магнитной структуры компонентов, с хорошей точностью (фактор $\chi^2 \leq 5$ %).

Структура магнитной компоненты, композита $(0.2)\mathrm{CoFe_2O_4}+(0.8)\mathrm{BaTiO_3}$ 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 ионов 3d-переходного металла по позициям $8a$ и $16d$, в ряде работ вводится степень обращенности шпинели (δ), которая показывает долю ионов Co в позиции $8a$.

Благодаря тому, что амплитуды когерентного рассеяния нейтронов ядрами кобальта $b_{\mathrm{Co}} = 0.249\cdot10^{-12}$ см и железа $b_{\mathrm{Fe}} = 0.945\cdot10^{-12}$ см различаются почти в четыре раза, оказывается возможным обнаружить изменение интенсивности рефлекса $(400)_ш$ шпинели даже при малых изменениях величины δ. Интенсивность остальных рефлексов практически не зависит от δ. На рисунке $2a$ приведена зависимость общего фактора расходимости (χ^2) экспериментальной и расчетной

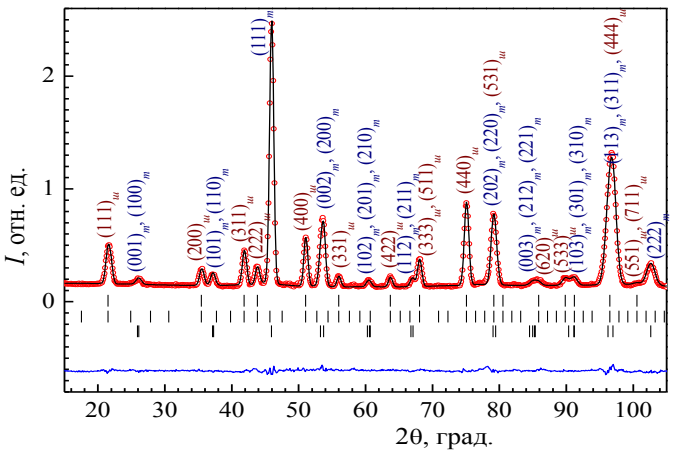
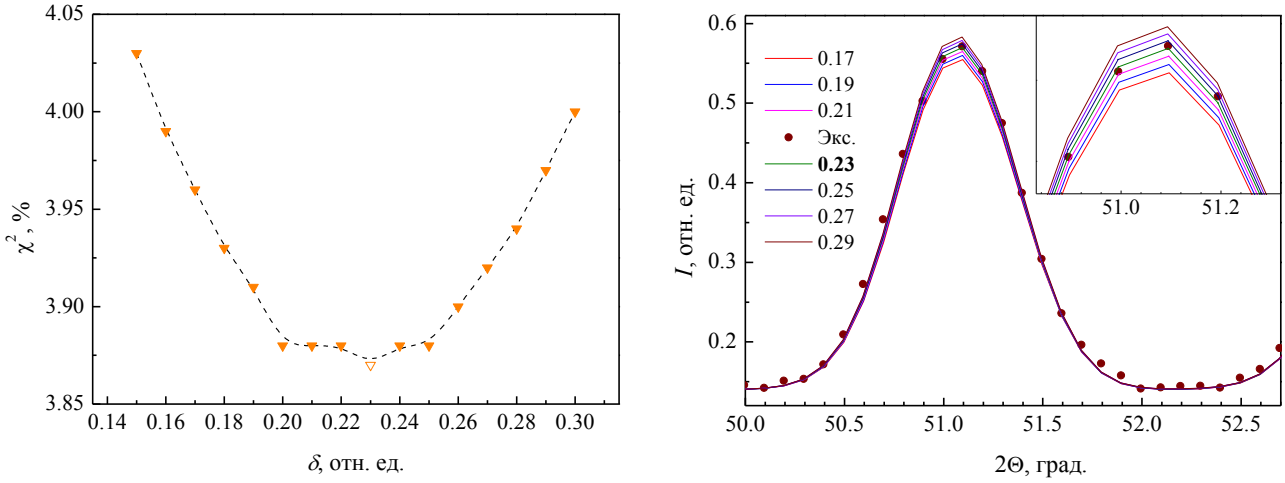


Рисунок 1 – Экспериментальная (точки), расчетная (линия) нейтронограммы и разность между ними (линия внизу) $(0.2)\mathrm{CoFe_2O_4}+(0.8)\mathrm{BaTiO_3}$, в скобках указаны индексы Брэгговских рефлексов. Верхний и средний ряд штрихов – угловые положения ядерных и магнитных рефлексов от $\mathrm{CoFe_2O_4}$, соответственно, нижний ряд штрихов – ядерные рефлексы, связанные с $\mathrm{BaTiO_3}$. Нейтронограмма получена при T = 293 K, λ = 1.805 Å.

нейтронограммы (0.2)$CoFe_2O_4$+(0.8)$BaTiO_3$ от степени обращенности шпинели δ = (0.15–0.30).

На рисунке 2*б* приведен экспериментальный и расчетный профили рефлекса $(400)_ш$ нейтронограммы (0.2)$CoFe_2O_4$+(0.8)$BaTiO_3$ при значениях δ от 0.17 до 0.29. Как видно из рисунка 2*а*, имеет место отчетливый минимум в зависимости фактора расходимости χ^2 от величины δ при δ = 0.23. Из рисунка 2*б* следует, что изменение величины δ на 0.02 приводит к регистрируемому изменению интенсивности рефлекса $(400)_ш$. Полученные данные показывают, что погрешность в определении величины δ не превышает ±0.01. Поэтому, можно сделать вывод, что степень обращенности шпинели в образцах (y)$CoFe_2O_4$+ +(1-y)$BaTiO_3$ с y = (0.2; 0.3; 0.4) выше на $\Delta\delta$ = (0.02–0.03), чем при y = 1.0 (с δ = 0.21).



а) *б*)

Рисунок 2 – (*а*) Зависимость общего фактора расходимости (χ^2) экспериментальной и расчетной нейтронограмм композита (0.2)$CoFe_2O_4$+(0.8)$BaTiO_3$ от степени обращенности шпинели δ = (0.15–0.30); (*б*) Экспериментальный и расчетные профили рефлекса $(400)_ш$ нейтронограммы (0.2)$CoFe_2O_4$+(0.8)$BaTiO_3$ при значениях δ от 0.17 до 0.29; на вставке вершина рефлекса $(400)_ш$ в увеличенном масштабе.

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. В таблицах 1 и 2 приведены уточненные структурные параметры элементарных ячеек образцов (y)$NiFe_2O_4$+(1-y)$BaTiO_3$ и (y)$CoFe_2O_4$+(1-y)$BaTiO_3$ с y = (0.2; 0.3; 0.4 и 1.0).

Из анализа нейтронограмм следует, что шпинель в композитах (y)MFe_2O_4+ +(1-y)$BaTiO_3$ обладает соизмеримой ферримагнитной структурой ($\boldsymbol{\mu}_{8a} \uparrow\downarrow \boldsymbol{\mu}_{16d}$) с волновым вектором $\boldsymbol{k}$ = 0. Магнитная структура описывается базисными функциями неприводимого представления Γ_{10}. Суммарный магнитный момент на формульную единицу в зависимости от концентрации ($0.2 \le y \le 0.4$) для композитов с никелем составляет $\boldsymbol{\mu}_{\Sigma}$ = (1.60–1.70) $\mu_Б$ и кобальтом $\boldsymbol{\mu}_{\Sigma}$ = (3.42–3.79) $\mu_Б$. При увеличении содержания ферроэлектрика от 62 % до 84 % в композитах (y)$CoFe_2O_4$+(1-y)$BaTiO_3$, магнитный момент в позиции 8*a* ионов шпинели возрастает на 4.6 %, в позиции 16*d* – уменьшается на 2.2 %. Показано,

Таблица 1 – Уточненные параметры *a*, *b*, *c* и объем *V* элементарных ячеек: магнитной и ферроэлектрической фаз образцов $(y)NiFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$, с номинальной концентрацией $y = (0;\ 0.2;\ 0.3;\ 0.4$ и $1.0)$. Факторы расходимости экспериментальной и расчетной дифрактограммы: $R_{Br.}$ – Брэгговский; R_f – профильный.

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*-3*m*				
***a* = *b* = *c*, Å**	8.3338(3)	8.3343(3)	8.3359(8)	8.3369(2)
***V*, Å^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 *P*4*mm*				(1.0)BTO
***a* = *b*, Å**	3.9944(1)	3.9944(1)	3.9944(3)	3.9902(15)
***c*, Å**	4.0263(1)	4.0265(1)	4.0263(4)	4.0296(16)
***V*, Å^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

Таблица 2 – Уточненные параметры *a*, *b*, *c* и объем *V* элементарных ячеек: магнитной и ферроэлектрической фаз образцов $(y)CoFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$.

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*-3*m*				
***a* = *b* = *c*, Å**	8.3769(4)	8.3708(12)	8.3739(5)	8.3861(3)
***V*, Å^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 *P*4*mm*				
***a* = *b*, Å**	3.99423(16)	3.9932(5)	3.9956(4)	–
***c*, Å**	4.02404(22)	4.0225(8)	4.0374(5)	–
***V*, Å^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	–

что увеличение содержания $BaTiO_3$ от 60 % до 80 % в $(y)NiFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$, приводит к незначительным изменениям в магнитном состоянии шпинели $NiFe_2O_4$, величина $\boldsymbol{\mu_{8a}}$ увеличивается на 2.0 %, $\boldsymbol{\mu_{16d}}$ уменьшается на 3.0 %.

На рисунке 3 приведены петли гистерезиса удельной намагниченности мультиферроиков $(y)NiFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$, с $y = (0.2;\ 0.3;\ 0.4)$ при $T = 295$ K. Из их анализа сделан вывод, что при увеличении концентрации от $y = 0.2$ до $y = 0.4$ удельная остаточная намагниченность и намагниченность насыщения увеличиваются в 2 раза,

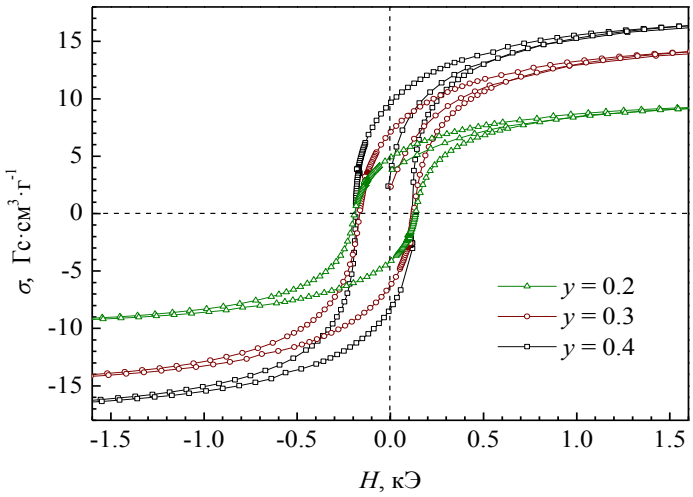


Рисунок 3 – Полевые зависимости удельной намагниченности композитных образцов $(y)NiFe_2O_4+(1-y)BaTiO_3$ при $T = 295$ K.

тогда как коэрцитивная сила практически не изменяется. Аналогичные свойства проявляют композиты (y)$CoFe_2O_4$+(1-y)$BaTiO_3$ за исключением поведения коэрцитивной силы, которая уменьшается на 16 %.

Чтобы охарактеризовать магнитоэлектрические свойства наших образцов, можно рассмотреть поведение их диэлектрической проницаемости [17]. Измерения диэлектрической проницаемости композитов (y)$M$$Fe_2O_4$+(1-$y$)$BaTiO_3$ показали, что ее величина сильно зависит от концентрации шпинели в образце. Например, на частоте электрического поля 100 Гц и напряженностью 20 кВ/см приложенного к композитам (y)$NiFe_2O_4$+(1-y)$BaTiO_3$, увеличение концентрации с $y = 0.2$ до $y = 0.4$ сопровождается падением относительной диэлектрической проницаемости в 10 раз. Следовательно, магнитоэлектрический коэффициент будет значительно уменьшаться с ростом содержания шпинели в композите. Это показывает, что с точки зрения практики наибольший интерес представляют только мультиферроики с концентрацией $y \approx 0.2$.

В четвертой главе рассмотрена эволюция магнитного состояния никель-кобальт орто-оксованадатах $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ при изменении концентрации x = (0.1; 0.3; 0.5) и температуры T = (2.8–297) K. В этих соединениях магнитный и ферроэлектрический порядки сосуществуют в некотором интервале температур, а при более высоких температурах наблюдается только магнитный порядок.

Никель-кобальт орто-оксованадаты $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ с x = (0.1; 0.3; и 0.5) обладают Кагоме типом кристаллической структуры магнитных ионов (см. рисунок 4). Магнитный момент Ni/Co-ионов в перекрестной позиции 4a – фрустрирован и близок к нулю из-за антиферромагнитного упорядочения ионов 3d-переходного металла в вершинной позиции 8e.

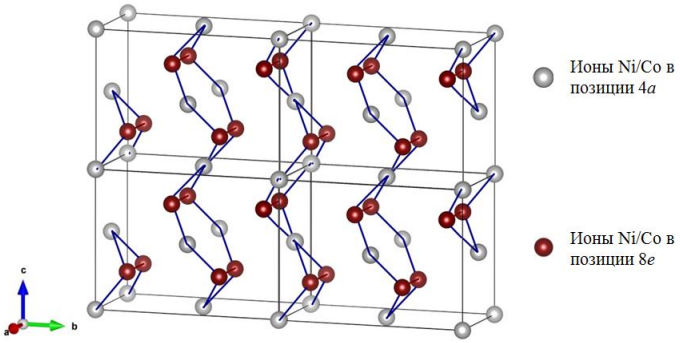


Рисунок 4 – Кагоме кристаллическая структура в $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$, содержащая слои из 3d-ионов в перекрестной позиции 4a и вершинной позиции 8e.

На рисунке 5 приведена температурная зависимость производной молярной магнитной восприимчивости $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ с x = (0.1; 0.3; 0.5). Особенности температурных зависимостей восприимчивости $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ с x = (0.1, 0.3 и 0.5) показывают, что с понижением температуры существуют два магнитных фазовых перехода. Один из них переход типа парамагнетик – дальний магнитный порядок происходит при $T_N(x = 0.1) = 8.9$ K, $T_N(x = 0.3) = 8.6$ K и $T_N(x = 0.5) = 8.2$ K. Другой переход – изменение типа модулированной структуры из высокотемпературной, типа продольной спиновой волны в низкотемпературную, типа спиновой циклоиды при температуре $T_{HT\text{-}LT}(x = 0.1) = 6.3$ K, $T_{HT\text{-}LT}(x = 0.3) = 5.5$ K и $T_{HT\text{-}LT}(x = 0.5) = 4.4$ K.

На рисунке 6 представлены начальные участки нейтронограмм образца $Ni_{2.9}Co_{0.1}V_2O_8$, полученные при температурах $T = 2.9$ K и 9.4 K. Индицирование дифракционных картин показывает, что на нейтронограмме при 2.9 K, имеются дополнительные отражения – сателлиты, характерные для несоизмеримой маг-

нитной структуры, например пара сателлитов, около рефлекса (111). Наблюдаемая система отражений указывает, что магнитная структура каждого из трех образцов описывается с помощью волнового вектора $\boldsymbol{k} = 2\pi/a(\nu, 0, 0)$, где $\nu = 0.286(1)$, 0.315(1) и 0.337(1) при концентрации $x = 0.1$, 0.3 и 0.5, соответственно.

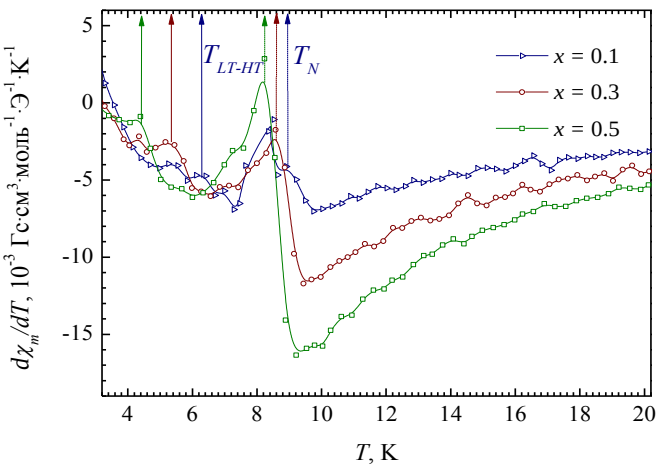


Рисунок 5 – Температурная зависимость производной магнитной восприимчивости (молярной) для образцов $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ с x = (0.1, 0.3 и 0.5).

Ядра никеля и кобальта в природной смеси изотопов имеют значительно (в 4 раза) различающиеся по величине амплитуды когерентного рассеяния нейтронов. Это обстоятельство позволило определить, что ионы Co^{2+} и Ni^{2+} распределены по позициям 4*a* и 8*e* не равновероятно: ионы кобальта занимают преимущественно более симметричную позицию 4*a*. Полученные нами значения уточненных параметров кристаллической структуры для образцов с x = (0.1; 0.3; и 0.5) при температуре $T \approx 10$ K представлены в таблице 3.

Наилучшее согласие между расчетными и экспериментальными интенсивностями отражений при $T_{HT-LT} < T \leq T_N$ достигается, если считать, что магнитная структура описывается базисными функциями неприводимого представления Γ_4. Магнитные моменты в узлах (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 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) остаются антипараллельными.

В пределах погрешности наших измерений магнитные моменты ионов Ni/Co в позиции 4*a* фрустрированы, т.е. полностью скомпенсированы, как в нелегированном образце [18]. Исчезновение магнитных моментов позиции 4*a* является следствием конкурирующих взаимодействий в Кагоме кристаллической структуре образцов $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ [18]. Другими причинами могут быть: возникновение случайных магнитных полей при замещении ионов никеля на кобальт; нестатистическое распределение ионов кобальта между позициями 4*a* и 8*e*.

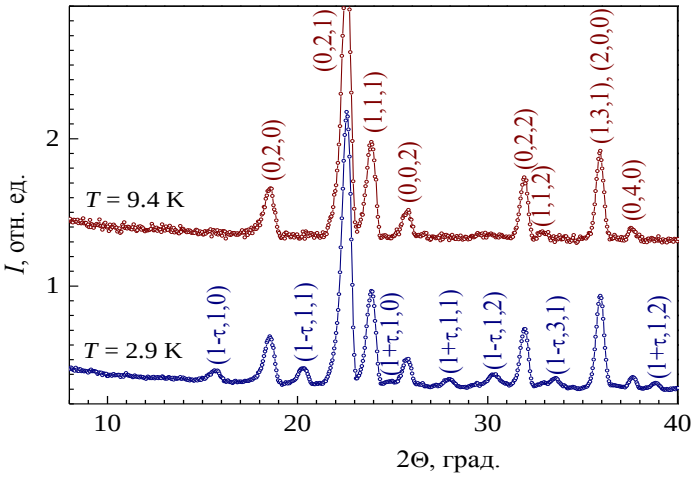


Рисунок 6 – Начальные участки экспериментальных нейтронограмм $Ni_{2.9}Co_{0.1}V_2O_8$ при температурах T = 2.9 K и 9.4 K, в скобках приведены индексы ядерных (сверху) и магнитных (снизу) Брэгговских рефлексов. Нейтронограммы получены при λ = 1.835 Å.

Учитывая, что компоненты магнитного момента в позиции 8*e* (μ_{8e}) вдоль оси-*b* и оси-*c* малы, магнитную структуру в высокотемпературной несоизмери-

Таблица 3 – Уточненные структурные параметры соединений $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ с x = (0.1; 0.3; 0.5) при температуре $T \approx 10$ K (парамагнитное состояние): x, y, и z – координаты ионов; a, b, c и V – параметры элементарной ячейки; Occ – коэффициенты заполнения; факторы расходимости экспериментальной и расчетной нейтронограммы: $R_{Br.}$ – Брэгговский; R_f – профильный.

Параметр $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$			**Концентрация, x**		
			0.1	0.3	0.5
***T*, K**			9.4	10.0	9.3
Ni/Co,	**8*e*,**	***y***	0.1301(2)	0.1298(3)	0.1297(2)
V,	**8*f*,**	***y***	0.3762(0)	0.3762(0)	0.3762(0)
		z	0.1197(0)	0.1197(0)	0.1197(0)
O1,	**8*f*,**	***y***	0.2463(4)	0.2468(6)	0.2470(6)
		z	0.2247(5)	0.2297(7)	0.2305(5)
O2,	**8*f*,**	***y***	0.0001(5)	-0.0002(6)	-0.0003(2)
		z	0.2463(5)	0.2461(6)	0.2463(4)
O3,	**16*g*,**	***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^3**			554.18(9)	553.36(4)	556.87(3)
Occ(Co)$_{4a}$			0.064(7)	0.164(7)	0.372(8)
Occ(Co)$_{8e}$			0.036(6)	0.136(9)	0.128(9)
Температурный фактор, Å^2					
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

мой фазе (HT_{IC}) можно представить, как продольную спиновую волну, направленную вдоль вектора $\boldsymbol{k} = 2\pi/a(\nu,\ 0,\ 0)$, где $\nu = 0.288(2)$ и $0.348(3)$ при концентрации $x = 0.1$, и $x = 0.5$, соответственно. На рисунке 7 показано схематическое представление магнитной структуры $Ni_{2.5}Co_{0.5}V_2O_8$ в HT_{IC}-фазе.

Используя разные варианты смешивания базисных функций неприводимых представлений Γ_1, Γ_2 Γ_3 и Γ_4, мы получили, что магнитная структура мультиферроиков $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ с x = (0.1; 0.3; и 0.5), при температуре 3 K, описывается базисными функциями неприводимых представлений Γ_1 и Γ_4. При этом антиферромагнитный порядок, описываемый представлением Γ_1, соответствует следующему устройству спинов: в позиции 4*a* 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 8*e* ориенти-

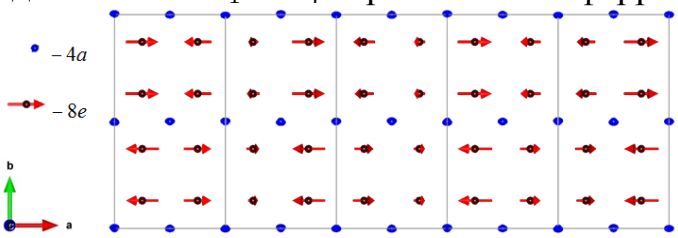


Рисунок 7 – Схематическое изображение HT_{IC} магнитной структуры (по типу спиновая волна), с волновым вектором $\boldsymbol{k} = 2\pi/a(\nu,\ 0,\ 0)$ при $T \approx 7$ K $Ni_{2.5}Co_{0.5}V_2O_8$, $\nu = 0.348(4)$.

рованы 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.

Величина магнитных моментов ионов Ni/Co в позициях 4*a* и 8*e* соединений $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ при температуре ~3 K приведена в таблице 4. Низкие значения момента в позиции 4*a* могут быть обусловлены нестатистическим характером распределения ионов кобальта и никеля, что приводит к возникновению хаотически ориентированных случайных полей. Последние подавляют регулярные моды, связанные с представлениями Γ_1 и Γ_4, в итоге в допированном кобальтом образце лишь ионы в позиции 8*e* 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 4*a* полностью скомпенсированы, как в недопированном образце [18].

Таблица 4 – Магнитная структура соединений $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ с x = (0.1; 0.3; и 0.5) при температуре ~3 K (компоненты магнитных моментов ионов Ni/Co в позициях 4*a* и 8*e*).

Соединение	***T*, K**	**Позиция**	$\mu^{\Gamma 1}, \mu_Б$	$\mu^{\Gamma 4}, \mu_Б$
$Ni_{2.9}Co_{0.1}V_2O_8$	2.9	4*a*	(-0.1(3), 0, 0.1(2))	(0, -0.1(3), -0.1(2))
		8*e*	(0.1(2), 1.1(2), 0.2(2))	(2.0(2), 0.1(3), -0.1(2))
$Ni_{2.7}Co_{0.3}V_2O_8$	3.3	4*a*	(-0.2(3), 0, 0)	(0, -0.1(3), -0.1(2))
		8*e*	(0.2(2), 1.4(2), 0)	(1.8(2), 0.2(3), -0.2(2))
$Ni_{2.5}Co_{0.5}V_2O_8$	2.8	4*a*	(-0.1(3), 0, 0)	(0, -0.1(3), 0.2(2))
		8*e*	(0.1(2), 1.3(1), 0)	(1.8(1), 0.1(2), -0.5(1))

На рисунке 8 приведена температурная зависимость компоненты ν волнового вектора ***k*** для соединений $Ni_{2.9}Co_{0.1}V_2O_8$ и $Ni_{2.5}Co_{0.5}V_2O_8$. Отличием в кривых ν(*T*) допированного и недопированного образцов являются особенности их температурных зависимостей. В $Ni_3V_2O_8$ величина ν уменьшается в интервале от 1.8 до 6.3 K и возрастает с нагревом образца до 9.1 K. В допированных соединениях ν монотонно возрастает с температурой. В недопированном образце ν(*T*) сохраняет постоянное значение в области (4.0–5.5) K, тогда как для x = 0.5 можно считать, что величина ν(*T*) постоянна в интервале температур от 3.3 до 4.3 K. В $Ni_3V_2O_8$ величина ν постоянна в LT_{IC}-фазе, таким образом, в образце с x = 0.5 низкотемпературная несоизмеримая фаза существует при температурах, по крайней мере, до 3 K.

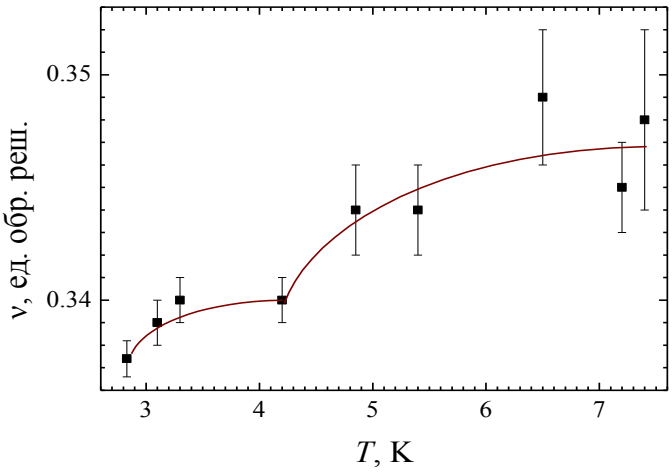


Рисунок 8 – Температурная зависимость компоненты волнового вектора $Ni_{2.5}Co_{0.5}V_2O_8$.

В простой модели изотропных обменных взаимодействий можно оценить обменные интегралы продольных связей между вершинными в позиции 8*e*, бли-

жайшими и следующими за ближайшими соседями. Отношение обменных интегралов характеризует устойчивость низкотемпературной несоизмеримой структуры $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$. При температуре ~3 K для $x = 0.1$ величина $\nu = 0.286$, 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) от 0.1 до 0.5 в соединениях $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$, указывает на стабилизацию низкотемпературной несоизмеримой LT_{IC}-фазы, обладающей спонтанной поляризацией.

В пятой главе описаны структурные, магнитные и тепловые свойства литий 3d-переходный металл ортофосфатов Li*M*PO_4, где *M* = (Ni, Ni/Co, Ni/Mn, Mn). Проведена структурная аттестация монокристаллов $LiNiPO_4$, $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$, $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$, и $LiMnPO_4$, уточнены параметры кристаллической структуры. Выполнены измерения зависимостей намагниченности от температуры и установлены температуры переходов парамагнетик – несоизмеримая фаза (IC) – соизмеримая фаза (C) и парамагнетик – соизмеримая фаза. Изучено влияние допирования ионами кобальта, и марганца на область существования несоизмеримой фазы. Получены температурные зависимости теплоемкости соединений $LiNiPO_4$, $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$, даны оценки коэффициента электронной теплоемкости, температуры Дебая и изменения магнитного вклада в энтропию.

На рисунке 9 показаны порошковые рентгенограммы соединений $LiNiPO_4$, $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$, $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ полученные при комнатной температуре 293 K (парамагнитное состояние). Все рефлексы соответствуют основной фазе, описываемой пространственной группой *Pnma*. Наилучшее согласие между экспериментом и расчетом достигается при условии, что ионы Li^+ занимают позицию 4*a* с координатами (0, 0, 0), ионы Ni^{2+}/Co^{2+} занимают позицию 4*c* с координатами (x, 0.25, z), ионы P^{5+} находятся в позиции 4*c* (x, 0.25, z), а ионы O^{2-} расположены в узлах 4*c* (x, 0.25, z) и 8*d* (x, y, z). Уточненные значения параметров кристаллической структуры Li*M*PO_4 приведены в таблице 5.

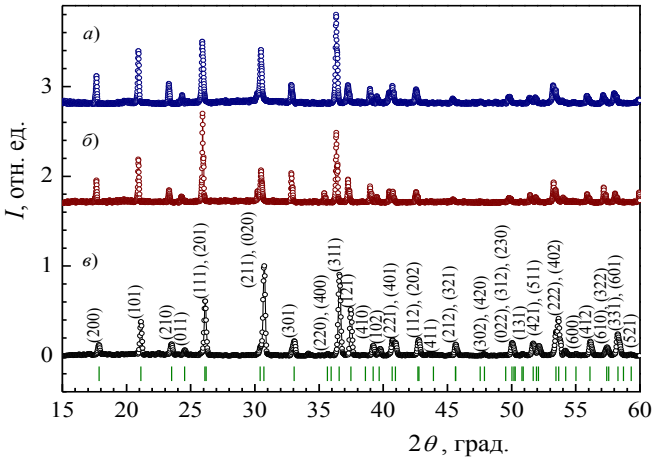


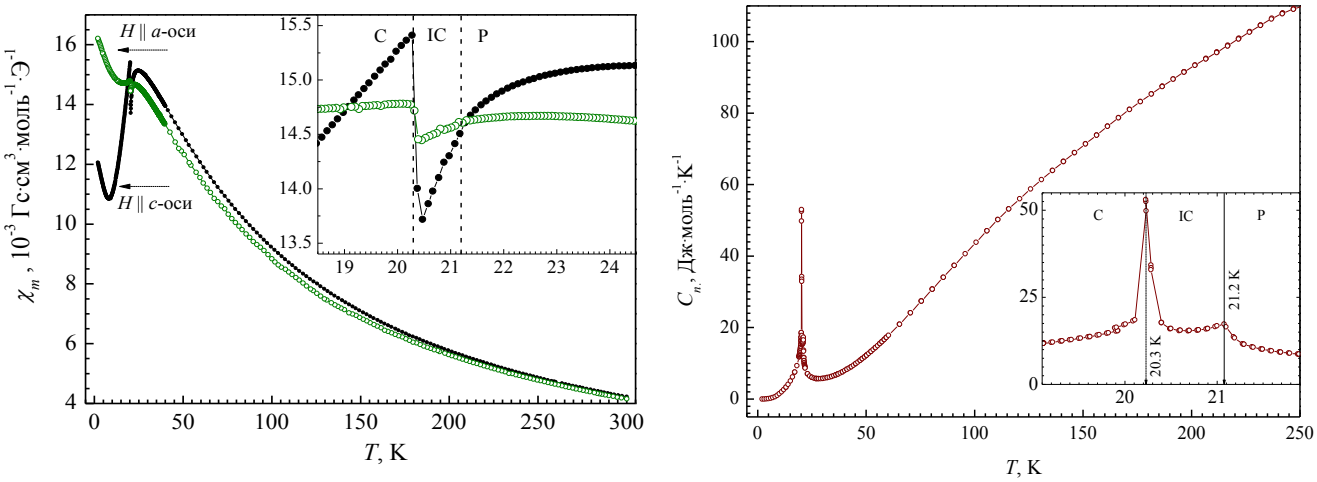
Рисунок 9 – Экспериментальные рентгенограммы (λ = 1.5406 Å) при T = 293 K соединений $LiNiPO_4$ (*а*), $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ (*б*), $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ (*в*), в скобках указаны индексы Береговских рефлексов, штришки – их положение.

На рисунке 10*а* показаны температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости соединений $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ и $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$. Эти зависимости указывают на то, что допирование кобальтом понижает температуру перехода соизмеримая – несоизмеримая антиферромагнитная структура с $T_{IC\text{-}C}$ = 20.7(2) K до $T_{IC\text{-}C}$ = 20.3(2) K и температуру Нееля с T_N = 21.8(2) K до T_N = 21.2(2) K. Допирование марганцем, напротив повышает до $T_{IC\text{-}C}$ = 22.9(2) K и T_N = 23.3(2) K, в тоже время переход из парамагнитного состояния в $LiMnPO_4$ осуществляется

сразу в соизмеримую антиферромагнитную (АФМ) структуру при температуре T_N = 33.4(2) K.

Таблица 5 – Параметры кристаллической структуры соединений Li*M*PO_4 при 293 K, где *M* = (Ni, Ni/Co, Ni/Mn, Mn): параметры элементарной ячейки *a*, *b* и *c*; *x*, *y*, *z* – координаты ионов; *d*(*M*-O) – длины валентных связей, *φ* – валентный угол; факторы расходимости экспериментальной и расчетной рентгенограммы: $R_{Br.}$ – Брэгговский; R_f – профильный.

Параметр		**$LiNiPO_4$**	**$LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$**	**$LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$**	**$LiMnPO_4$**
***a*, Å**		10.0416(9)	10.0518(12)	10.0774(8)	10.4450(4)
***b*, Å**		5.8551(5)	5.8638(10)	5.8817(4)	6.1021(2)
***c*, Å**		4.6832(5)	4.6811(6)	4.6866(4)	4.7429(2)
***V*, Å^3**		275.51(4)	275.91(6)	277.79(3)	302.30(3)
***M*, 4*c*,**	***x***	0.2756(2)	0.2778(4)	0.2764(3)	0.2815(2)
	z	0.9828(8)	0.9621(9)	0.9783(11)	0.9715(27)
P, 4*c*,	***x***	0.0944(7)	0.0984(9)	0.0949(8)	0.0925(5)
	z	0.4177(12)	0.5331(10)	0.4156(18)	0.4084(11)
O1, 4*c*,	***x***	0.0998(14)	0.0318(10)	0.0962(16)	0.0959(10)
	z	0.7422(8)	0.7316(12)	0.7249(4)	0.7350(22)
O2, 4*c*,	***x***	0.4517(9)	0.4416(7)	0.4509(17)	0.4549(11)
	z	0.2011(15)	0.2465(5)	0.2124(16)	0.2133(19)
O3, 8*d*,	***x***	0.1659(8)	0.1862(11)	0.1646(12)	0.1597(7)
	y	0.0426(11)	0.0366(12)	0.0385(18)	0.0512(12)
	z	0.2779(12)	0.2664(9)	0.2798(20)	0.2780(13)
***d*(*M*-O3), Å**		2.050(1)	2.038(1)	2.043(1)	2.117(1)
***d*(O3-*M*), Å**		2.145(1)	2.142(1)	2.166(1)	2.266(1)
***φ*(*M*-O3-*M*),°**		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



а) *б*)

Рисунок 10 – (*а*) Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$, измеренные в FC режиме во внешнем магнитном поле *H* = 500 Э, приложенном вдоль оси-*a* и оси-*c*. На вставке в увеличенном масштабе приведен участок этой зависимости вблизи температуры МФП: C – IC АФМ структура – парамагнитное состояние; (*б*) Температурная зависимость полной теплоемкости соединения $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$. На вставке в увеличенном масштабе приведен участок этой зависимости вблизи температуры МФП: C – IC АФМ структура – парамагнитное состояние.

Мы обнаружили, что температурные зависимости теплоемкости для образцов $LiNiPO_4$ и $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ (см. рисунок 10*б*) содержат два пика, связанных со спонтанными магнитными переходами из соизмеримой АФМ структуры в несоизмеримую АФМ фазу и далее в парамагнитное состояние.

Локальные максимумы на зависимости теплоемкости совпадают с критическими точками магнитных фазовых переходов (МФП), определенных из температурных зависимостей магнитной восприимчивости. Изменение магнитного состояния соединений $LiNiPO_4$ и $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ сопровождается изменением тепловых свойств. Магнитный фазовый переход из соизмеримой АФМ структуры в состояние с несоизмеримой структурой сопровождается скачком на зависимости теплоемкости от температуры с локальным максимальным значением теплоемкости в точке перехода $T_{C\text{-}IC}$. Переход в парамагнитное состояние сопровождается перегибом зависимости теплоемкости от температуры при температуре Нееля T_N.

Проведена оценка магнитного вклада в теплоемкость соединений $LiNiPO_4$ и $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$. Рассчитан коэффициент электронной теплоемкости $\gamma = 7\cdot10^{-3}$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-2}$ для соединения $LiNiPO_4$, оценена температура Дебая $\theta_D = 433(4)$ К и изменение магнитного вклада в энтропию $\Delta S^{экс.}_{магн.} = 6.20$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, для соединения $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$: $\gamma = 7\cdot10^{-3}$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-2}$, $\theta_D = 431(4)$ К и $\Delta S^{экс.}_{магн.} = 6.36$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

В шестой главе приведены результаты исследования кристаллической структуры и магнитного состояния соединений на основе феррита висмута: $Bi_{0.9}Ba_{0.1}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_3$, $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ и $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$. Нейтронографически изучено поведение мультиферроика $Bi_{0.9}Ba_{0.1}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_3$ с температурой в интервале (300–1000) К. Выполнены расчеты рентгено- и нейтронограмм образцов $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ и $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ в исходном состоянии и после облучения быстрыми ($E_{эфф.} \geq 0.1$ МэВ) нейтронами. Проведен анализ полевой зависимости намагниченности.

На рисунке 11 показаны температурные зависимости параметров элементарной ячейки (в гексагональной установке) образца $Bi_{0.9}Ba_{0.1}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_3$. 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* 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.

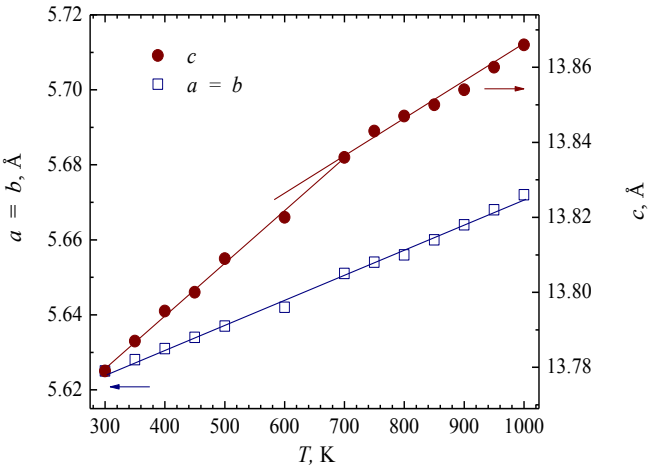


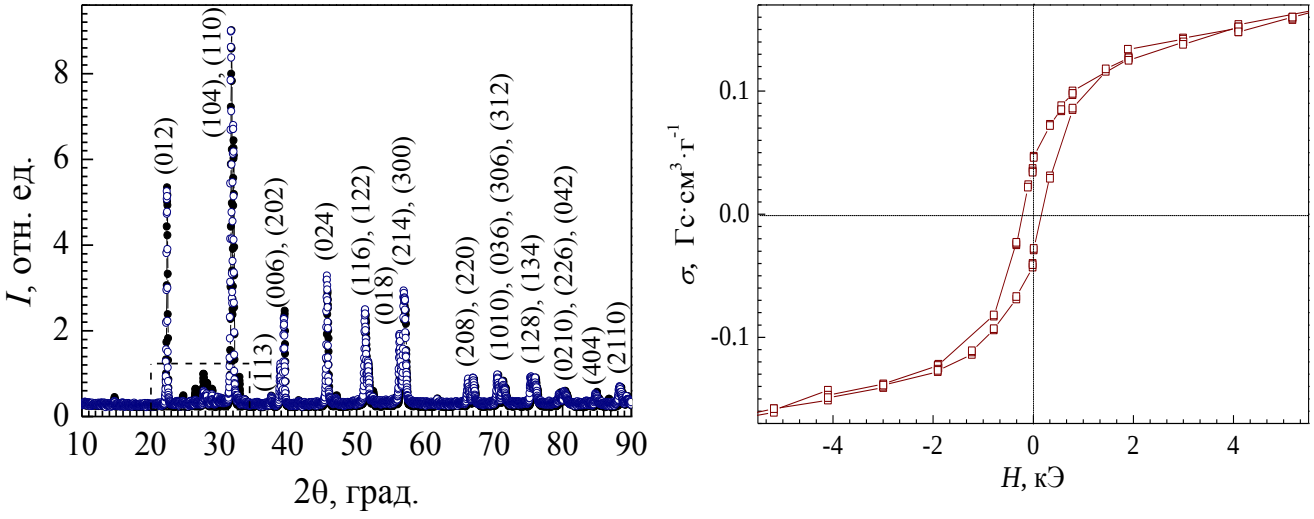
Рисунок 11 – Температурные зависимости параметров *a* и *c* элементарной ячейки мультиферроика $Bi_{0.9}Ba_{0.1}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_3$.

Магнитные моменты ионов железа упорядочены антиферромагнитно, с ростом температуры

средний магнитный момент ионов Fe уменьшается от 3.3(2) $\mu_Б$ при 300 K практически до нуля 0.1(1) $\mu_Б$ при 600 K. Установлено, что при допировании титанатом бария температура Нееля понижается с 643 K до 600 K.

На рисунке 12*а* показаны экспериментальные рентгенограммы соединения $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ до и после облучения быстрыми ($E_{эфф} \geq 0.1$ МэВ) нейтронами до флюенса $\Phi = 4.6 \cdot 10^{19}$ н/см^2 при 297 K. На рентгенограммах указаны индексы рефлексов основной фазы. Установлено, что облучение $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ (полученного цитратно-нитратным методом синтеза) быстрыми нейтронами до флюенса $\Phi = 4.6 \cdot 10^{19}$ н/см^2 стабилизирует основную фазу $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ за счет уменьшения концентрации примесных фаз $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$.

Облучение, также изменяет вид полевой зависимости намагниченности образца от типичного для антиферромагнетиков к характерному виду для ферромагнетиков со спонтанной намагниченностью. На рисунке 12*б* приведена полевая зависимость удельной намагниченности образца $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ после облучения быстрыми нейтронами, флюенсом $\Phi = 4.6 \cdot 10^{19}$ н/см^2. Наблюдается гистерезис намагниченности с величиной остаточной удельной намагниченности $\sigma_r \approx 0.04$ Гс·см^3·г$^{-1}$, коэрцитивной силой $H_c \approx 260$ Э.



а) *б*)

Рисунок 12 – (*а*) Экспериментальные рентгенограммы необлученного образца $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ (темные кружки) и облученного быстрыми нейтронами, флюенсом $4.6 \cdot 10^{19}$ н/см^2. В скобках приведены индексы Брэгговских рефлексов основной фазы. Рентгенограммы получены при $T = 297$ K, излучение Cu-K$_\alpha$, $\lambda = 1.5406$ Å; (*б*) Полевая зависимость удельной намагниченности образца $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ после облучения быстрыми нейтронами, $\Phi = 4.6 \cdot 10^{19}$ н/см^2. Зависимости получены при $T = 293$ K.

Облучение $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ сопровождается увеличением объема кристаллической решетки фазы $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$, примерно, на $\Delta V = 0.3$ %. Рост параметров решетки основной фазы обусловлен накоплением радиационных дефектов. 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° и достигает значения 156.14(12)°. Уменьшается искажения октаэдров Fe/MnO_6, после облучения $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$, т.к. длины связи становятся ближе к равновесному значению (друг к другу)

d(Fe/Mn-O) = 2.090(6) Å и d(O-Fe/Mn) = 1.963(4) Å, чем в исходном состоянии до облучения d(Fe/Mn-O) = 2.1256(2) Å и d(O-Fe/Mn) = 1.9316(2) Å.

Установлено, что при 293 K проекции магнитного момента ионов 3d-переходного металла в соединении $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$, составляют $\boldsymbol{\mu_{ab}}$ = 2.67(17) $\mu_Б$, $\boldsymbol{\mu_c}$ = 2.39(19) $\mu_Б$, а величина среднего магнитного момента μ_Σ = 3.6(2) $\mu_Б$. В пределах погрешности измерений (±0.2 $\mu_Б$) можно считать, что средний магнитный момент Fe/Mn-ионов в мультиферроике $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ не изменяется при облучении быстрыми нейтронами. В тоже время наблюдаемый нами рост угла Fe/Mn-O-Fe/Mn указывает на увеличение ферромагнитного обмена между ионами Fe/Mn.

На рисунке 13 приведены экспериментальные нейтронограммы соединения $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ до и после облучения быстрыми ($E_{эфф} \geq 0.1$ МэВ) нейтронами до флюенса $\Phi = 5.0 \cdot 10^{20}$ н/см^2 при 297 K. 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 Fe_3O_4 и Bi_2O_3 фазами, также уменьшилась интенсивность структурного рефлекса (024) основной фазы. Таким образом, облучение образца $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ (полученного твердофазным методом) быстрыми нейтронами до флюенса $5.0 \cdot 10^{20}$ н/см^2 сопровождается частичным разложением основной фазы до 10 % Fe_3O_4 и 11 % Bi_2O_3.

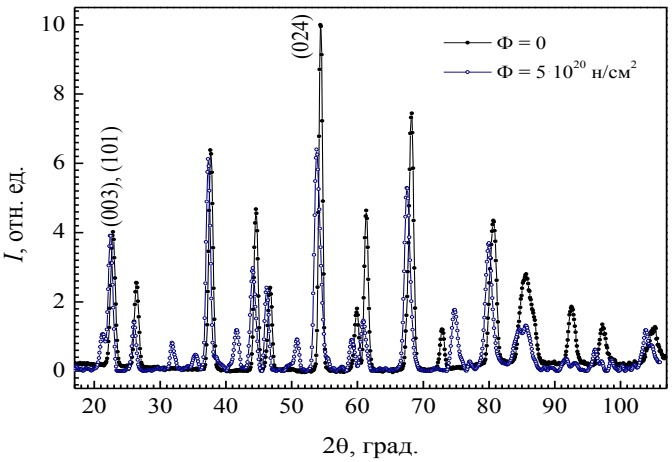


Рисунок 13 – Экспериментальные нейтронограммы образца $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ до (темные значки) и после облучения быстрыми нейтронами (светлые значки) до флюенса $5.0 \cdot 10^{20}$ н/см^2. Нейтронограммы получены при T = 297 K и λ = 1.805 Å.

Расчет нейтронограмм образцов $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ до и после облучения ($\Phi = 5.0 \cdot 10^{20}$ н/см^2) показал, что параметры решетки $a = b$ основной фазы увеличиваются при облучении на Δa = 0.7 %, а параметр c на Δc = 0.2 %. В целом, объем элементарной ячейки облученного $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ расширяется на ΔV = 1.1 %, что близко к величине ΔV облученного образца $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$. Рост параметров решетки основной фазы обусловлен накоплением радиационных дефектов (вакансии и внедренные атомы). Длины валентных связей, после облучения, незначительно увеличиваются до d(Fe-O) = 2.108(1) Å, d(O-Fe) = 1.948(1) Å, относительно исходного состояния d(Fe-O) = 2.102(1) Å и d(O-Fe) = 1.939(1) Å, валентный угол практически не изменяется и составляет, примерно, 155.2(1)º.

Определенная нами величина среднего магнитного момента ионов Fe в образце $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$ до и после облучения в пределах погрешности не изменяется и составляет 3.7(2) $\mu_Б$. Магнитные моменты 3d-ионов железа при 297 K упорядочены антиферромагнитно, имеют две проекции магнитного момента: проекция на базисную плоскость $\boldsymbol{\mu_{ab}}$ = 3.29(10) $\mu_Б$ и проекция на ось-c $\boldsymbol{\mu_c}$ = 1.81(18) $\mu_Б$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении сформулированы, следующие основные результаты и выводы диссертационной работы:

1. 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 $(y)M Fe_2O_4$+$(1-y)BaTiO_3$ с M = (Ni, Co), y = (0.2; 0.3; 0.4), исследованы с помощью измерений восприимчивости, теплоемкости и дифракции нейтронов.

2. В композитных мультиферроиках $(y)M Fe_2O_4$+$(1-y)BaTiO_3$ 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.

3. Показано, что в мультиферроиках $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ 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 $Ni_{2.9}Co_{0.1}V_2O_8$ и $Ni_{2.5}Co_{0.5}V_2O_8$. В простой модели изотропных обменных взаимодействий оценено отношение обменных интегралов для продольных связей между ближайшими и следующими за ближайшими ионами в позиции 8*e*. Их отношение характеризует устойчивость низкотемпературной несоизмеримой структуры (LT_{IC}-фазы). Рост отношения J_2/J_1 с ростом концентрации (x) от 0.1 до 0.5 в соединениях $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ указывает на стабилизацию низкотемпературной несоизмеримой LT_{IC}-фазы до температуры 2.8 K.

5. Исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ и $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$. Установлено, что допирование кобальтом понижает температуру перехода соизмеримая – несоизмеримая антиферромагнитная структура с $T_{IC\text{-}C}$ = 20.7(2) K до $T_{IC\text{-}C}$ = 20.3(2) K и температуру Нееля с T_N = 21.8(2) K до T_N = 21.2(2) K, а допирование марганцем, напротив повышает до $T_{IC\text{-}C}$ = 22.9(2) K и T_N = 23.3(2) K.

6. Впервые обнаружено наличие двух пиков на температурной зависимости теплоемкости ортофосфатов $LiNiPO_4$ и $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$. 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) K получена температурная зависимость намагниченности Fe-подрешетки в $Bi_{0.9}Ba_{0.1}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_3$. Установлено, что при допировании титанатом бария температура Нееля понижается (с 643 K до 600 K), но величина намагниченности железа заметно не изменяется.

8. Показано, что облучение быстрыми ($E_{эфф.} \geq 0.1$ МэВ) нейтронами образца $BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3$, содержащего примесные фазы $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$, приводит к

значительному уменьшению концентрации этих фаз. Облучение, также изменяет вид полевой зависимости удельной намагниченности образца от типичного для антиферромагнетиков, к характерному для ферромагнетиков со спонтанной намагниченностью. Облучение быстрыми нейтронами однофазного образца $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$, полученного твердофазным методом, напротив сопровождается частичным разложением основной фазы до Fe_3O_4 и Bi_2O_3.

Рекомендации

Полученные результаты несут фундаментальных 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 Li*M*PO_4 с *M* = (Ni; Co; Mn) в магнитном поле, на базе Уральского федерального университета. Задача, поиск изменения температуры МФП и их влияние на тепловые свойства соединений Li*M*PO_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 $LiNiPO_4$, $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$, $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ в диапазоне температур (10–40) K, подтверждению границ существования соизмеримой и несоизмеримой магнитных структур, определение параметров кристаллической решетки и несоизмеримой магнитной структуры допированных соединений.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА 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 $LiMPO_4$ compounds with M = (Mn, Fe, Ni/Mn and Ni/Co)// Ferroelectrics Vol. 509 (2017) P. 74-79; 0.72 п.л. / 0.08 п.л.
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; 0.84 п.л. / 0.14 п.л.
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; 0.96 п.л. / 0.11 п.л.
4. Lee S., **Semkin M.A.,** Pirogov A.N., Crystal Structure and Magnetic Ordering in Multiferroic $(0.9)BiFeO_3 + (0.1)BaTiO_3$// Materials Science Forum. – 2016. –

Vol. 845. – P. 38-41; 0.48 п.л. / 0.16 п.л.

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 $Ni_{3-x}Co_xV_2O_8$ with x=0.1 and 0.5// Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 397. – P. 225-229; 0.60 п.л. / 0.08 п.л.

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 $Ni_{2.7}Co_{0.3}V_2O_8$// Естественные и технические науки. – 2015. – № 10. – С. 65-71; 0.84 п.л. / 0.12 п.л.

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 $x(MFe_2O_4) + (1-x)BaTiO_3$// Solid State Phenomena: Achievements in magnetism. – 2015. – Vols. 233-234 – P. 371-374; 0.48 п.л. / 0.05 п.л.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

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 $BiFeO_3$ 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 $Ni_3V_2O_8$ / G. Ehlers, A.A. Podlesnyak, S.E. Hahn, R.S. Fishman, O. Zaharko, M. Frontzek, M. Kenzelmann, A.V. Pushkarev, S.V. Shiryaev, 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 $BiMnO_3$ / 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 $CaMn_7O_{12}$ / 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. 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.

18. Kenzelmann, M.M. Field dependence of magnetic ordering in Kagomé-staircase compound $Ni_3V_2O_8$ / 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.