МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
Физический факультет

На правах рукописи

Гапочка Алексей Михайлович

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СПИН-МОДУЛИРОВАННАЯ СТРУКТУРА И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МУЛЬТИФЕРРОИКАХ $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0.05, 0.10, 0.15), $AgFeO_2$ и $CuCrO_2$

Специальность:
01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре общей физики физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Научные руководители: – Русаков Вячеслав Серафимович, доктор физико-математических наук, профессор

Соболев Алексей Валерьевич, кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты: – Пятаков Александр Павлович, доктор физико-математических наук, профессор РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики колебаний, профессор

Черепанов Валерий Михайлович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, НБИКС-ПТ, НИЦ «Курчатовский институт», ведущий научный сотрудник

Воронина Елена Валентиновна доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт физики Казанского (Приволжского) федерального университета, заведующий кафедрой физики твердого тела

Защита состоится «09» декабря 2021 г., в 15:30 часов на заседании диссертационного совета МГУ 01.01 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, с. 2, Физический факультет МГУ.

E-mail: laptin@polly.phys.msu.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: https://istina.msu.ru/dissertations/403795542/.

Автореферат разослан «09» ноября 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ 01.01,
кандидат физико-математических наук Т.В. Лаптинская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В последние два десятка лет наблюдается повышенный интерес к мультиферроикам (сегнетомагнетикам) – материалам, в которых сосуществуют магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения (см., например, [1-3]. Этот интерес обусловлен как перспективой практического применения таких материалов в спиновой электронике, магнитной памяти, сверхвысокочастотной и сенсорной технике [3-7], так и заметным прогрессом в изучении механизмов реализации магнитоупорядоченного и одновременно сегнетоэлектрического состояний, и их взаимосвязи в мультиферроиках.

Различают мультиферроики I рода и II рода. В мультиферроиках I рода магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения связаны слабо, они возникают независимо друг от друга, так, что температура сегнетоэлектрического упорядочения превышает температуру магнитного упорядочения. В мультиферроиках II рода существует сильная связь между двумя типами упорядочений, сегнетоэлектрическое упорядочение является следствием существования магнитного упорядочения, при этом температура сегнетоэлектрического упорядочения ниже или совпадает с температурой магнитного упорядочения [3].

Среди мультиферроиков I рода феррит висмута $BiFeO_3$ занимает уникальное положение с его высокими температурами сегнетоэлектрического и магнитного переходов. Однако при высокой степени спонтанной поляризуемости, намагниченность $BiFeO_3$ и магнитоэлектрические связи в нем значительно меньше значений, необходимых для практических применений. В этом соединении существует пространственная спин-модулированная структура (ПСМС) циклоидного типа, которая препятствует проявлению магнитоэлектрических эффектов. В последние годы было установлено, что частичное замещение атомов Fe атомами других переходных 3*d*-элементов, не уменьшая в существенной степени высокие температуру Нееля и сегнетоэлектрическую температуру Кюри, разрушает циклоидную магнитную структуру и приводит к заметному улучшению его магнитных свойств и появлению линейного магнитоэлектрического эффекта. К настоящему времени остаются еще вопросы о влиянии температуры и степени замещения на тип магнитного упорядочения и его характеристики, на тип магнитной анизотропии, а также на электрические и магнитные сверхтонкие взаимодействия. Возможность использования мультиферроиков $BiFeO_3$ с небольшим количеством примесных атомов различных переходных металлов в качестве удобных модельных объектов для исследования влияния этих атомов на ПСМС, а также перспективность применения таких мультиферроиков в магнитоэлектрических устройствах вызывает к ним повышенный интерес исследователей.

Мультиферроики II рода, содержащие переходные металлы, привлекают внимание разнообразием функциональных характеристик и служат примером систем, для которых характерно проявление конкурирующих обменных взаимодействий, нередко приводящих к фрустрированным состояниям

магнитной подсистемы, то есть к образованию близких по энергии неколлинеарных спиновых конфигураций, следствием которых является спонтанная электрическая поляризация. Фрустрированные системы ввиду сильного вырождения из-за конкурирующих магнитных взаимодействий нередко демонстрируют нецентросимметричное упорядочение или несоразмерную ПСМС. К таким мультиферроикам относятся, в том числе оксидные фазы AMO_2 (A = Cu, Ag и M = Cr, Fe, Co, Ni), обладающие слоистой кристаллической структурой. Состояния спиновой структуры и их температурные изменения в мультиферроиках II рода далеки от тривиальных вследствие конкуренции между различными взаимодействиями. До сих пор многие вопросы, связанные с особенностями магнитной и электронной структур, а также сверхтонких взаимодействий в мультиферроиках II рода остаются открытыми.

Мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe является одним из эффективных локальных методов изучения мультиферроиков. С помощью мессбауэровской спектроскопии можно получить информацию о структурном, валентном и спиновом состояниях мессбауэровского атома, а также о локальной электрической и магнитной структуре мультиферроика. Благодаря механизму спиновой поляризации основной вклад в сверхтонкое магнитное поле H_{hf} на ядрах ^{57}Fe оказывается пропорциональным локальной спиновой плотности, что может быть использовано при изучении статического магнитного порядка и спиновых флуктуаций. Поскольку основные механизмы сверхтонких магнитных взаимодействий во многом аналогичны механизмам обменных магнитных взаимодействий, исследования различных вкладов в сверхтонкое поле H_{hf} могут быть весьма полезны при изучении особенностей таких взаимодействий в мультиферроиках.

В качестве объектов исследования в диссертационной работе выбраны кобальт-замещенные ферриты висмута ($BiFe_{1-x}Co_xO_3$), феррит серебра ($AgFeO_2$) и хромит меди ($CuCrO_2$). Выбор этих объектов обусловлен прежде всего тем, что при их изучении метод мессбауэровской спектроскопии либо не был использован ($AgFeO_2$), либо была получена далеко неполная информация, поскольку исследования проводились в узком диапазоне температур ($CuCrO_2$) и без учета особенностей атомной и магнитной структур мультиферроиков ($BiFe_{1-x}Co_xO_3$, $CuCrO_2$).

Цель работы

Целью работы является исследование методами мессбауэровской спектроскопии особенностей ПСМС и сверхтонких электрических и магнитных взаимодействий ядер ^{57}Fe в мультиферроиках I рода − $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0.05, 0.10, 0.15) и II рода − $AgFeO_2$ и $CuCrO_2$, в широких областях температур, включающих температуры магнитных фазовых переходов.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Измерить мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в широких областях температур, включающих температуры магнитных фазовых переходов.
2. Определить структурное, валентное и спиновое состояния атомов Fe.

3. Определить величину и знак главной компоненты, и параметр асимметрии тензора градиента электрического поля на ядрах ^{57}Fe.

4. Восстановить распределения сверхтонких параметров и провести модельную расшифровку спектров в рамках моделей ПСМС мультиферроиков.

5. Получить и проанализировать температурные зависимости сверхтонких параметров спектров и параметров, характеризующих пространственные спин-модулированные структуры.

6. Определить температурные области существования различных типов магнитного упорядочения и магнитной анизотропии.

7. Установить степень влияния примесных атомов Co на особенности ПСМС и сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра феррита висмута $BiFeO_3$.

Научная новизна

Впервые методами мессбауэровской спектроскопии проведены детальные исследования пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС), а также электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в замещенных мультиферроиках I рода – $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0.05, 0.10, 0.15), и мультиферроиках II рода – $AgFeO_2$ и $CuCrO_2$, в областях температур, включающих температуры магнитных фазовых переходов. При этом впервые мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в исследованных мультиферроиках расшифрованы в рамках моделей ПСМС – модели ангармонической спиновой модуляции и модели волны спиновой плотности, отражающих специфику их кристаллической, электронной и магнитной структур, что позволило получить и проанализировать температурные зависимости величин, описывающих ангармоничность ПСМС и анизотропию сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe, а также установить степень влияния примесных атомов Co на особенности ПСМС и сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра феррита висмута $BiFeO_3$.

Научная и практическая значимость

Проведенные в настоящей работе исследования показали высокую эффективность методов мессбауэровской спектроскопии при изучении мультиферроиков с различными типами пространственной спин-модулированной структуры.

Экспериментальные и расчетные данные, полученные в диссертационной работе в результате мессбауэровских исследований мультиферроиков различного рода, вносят вклад в развитие физических представлений о пространственной спин-модулированной структуре и сверхтонких электрических и магнитных взаимодействиях, и могут служить основой для дальнейших теоретических разработок в области физики твердого тела.

Полученные результаты мессбауэровских исследований мультиферроиков позволяют дополнить информацию, необходимую для понимания природы свойств, определяющих практическое применение этих соединений.

Созданная программа Lattice, предназначенная для расчета монопольного и дипольного вкладов в тензор градиента электрического поля и в квадрупольное смещение компонент мессбауэровского спектра, а также дипольного вклада в

сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn, и база данных MossExp, созданная для удобства хранения, систематизации и первичного анализа результатов мессбауэровского эксперимента представляют интерес для физиков-экспериментаторов, использующих методы мессбауэровской спектроскопии.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Во всех исследованных мультиферроиках градиент электрического поля на ядрах ^{57}Fe положителен и наряду с локализованными зарядами обусловлен электрическими дипольными моментами окружающих ионов.
2. Анизотропия сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe во всех исследованных мультиферроиках связана не только с дипольным вкладом от локализованных магнитных моментов атомов кристаллической решетки, но и с вкладом от электронов собственного атома, возникающего из-за эффектов ковалентности.
3. Спин-орбитальное взаимодействие атомов Co в мультиферроиках системы $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ оказывает определяющее влияние на величину и знак константы магнитной анизотропии, причем роль этого взаимодействия растет с увеличением содержания Co.
4. Неколлинеарная ПСМС для всех исследованных мультиферроиков и коллинеарная волна спиновой плотности для $AgFeO_2$ проявляют высокую степень ангармоничности.
5. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe вблизи температур магнитного упорядочения феррита $AgFeO_2$ и хромита $CuCr_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_2$ демонстрируют релаксационное поведение, обусловленное критическими спиновыми флуктуациями, что указывает на возникновение короткодействующих магнитных корреляций.
6. Замещение атомов Fe на атомы Co в $BiFeO_3$ приводит к изменению типа магнитной анизотропии с "легкая ось" на "легкая плоскость" и увеличению параметра ангармонизма спиновой волны; при этом увеличение числа атомов Co в ближайшем катионном окружении атома Fe приводит к уменьшению изотропного сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe и не приводит к заметному изменению анизотропного поля, а также квадрупольного смещения компонент и сдвига мессбауэровского спектра.
7. Возможность расчета монопольного и дипольного вкладов в тензор градиента электрического поля и в квадрупольное смещение компонент мессбауэровского спектра, а также дипольного вклада в сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn с помощью созданной программы Lattice.
8. Возможность хранения, систематизации и первичного анализа результатов мессбауэровского эксперимента с помощью созданной базы данных MossExp.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность и обоснованность представленных результатов и выводов обусловлена использованием современного оборудования и программного обеспечения, хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных, непротиворечивостью и согласованностью результатов, полученных различными экспериментальными методами. Результаты работы были

неоднократно представлены на российских и международных конференциях, а также опубликованы в высокорейтинговых научных журналах.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 5 научных статей в журналах, индексируемых в международных базах Scopus, Web of Science и RSCI [A1-A5], 11 тезисов докладов в материалах международных конференций [B1-B11], получены свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ (Lattice) [Б1] и базы данных (MossExp) [Б2].

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были доложены в виде 11 устных и стендовых докладов на 9 международных научных конференциях:

- XII Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Суздаль, Россия, 2012);
- International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect (ICAME 2013) (Opatija, Croatia, 2013).
- Moscow International Symposium on Magnetism (MISM) (Moscow, Russia 2014);
- XIII Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Суздаль, Россия, 2014);
- International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect (ICAME) (Hamburg, Germany, 2015);
- XIV Международная конференция "Мессбауэровская спектроскопия и ее применения" (Казань, Россия, 2016);
- XV International Conference Mössbauer Spectroscopy and Applications (Sochi, Russia. 2018);
- XXIV Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (HMMM-2021) (Москва, Россия, 2021);
- International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2021) (Brasov, Romania, 2021).

Личный вклад автора

Автором настоящей работы совместно с научными руководителями были сформулированы цель и задачи научного исследования. Автору принадлежит определяющая роль в проведении мессбауэровских измерений на ядрах ^{57}Fe во всех исследованных соединениях. Автор принимал непосредственное участие в обработке и анализе всех полученных экспериментальных данных. Автором работы создана программа Lattice, с помощью которой проведены расчеты монопольного и дипольного вкладов в тензор градиента электрического поля и в квадрупольное смещение компонент мессбауэровского спектра, а также дипольного вклада в сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe во всех исследованных соединениях. Обсуждение и интерпретация полученных данных проводились автором совместно с научными руководителями, а также с другими соавторами публикаций. Автор также принимал активное участие в подготовке материалов проведенных исследований для научных публикаций и докладов на международных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав и заключения, списка цитируемой литературы, публикаций автора по теме диссертационной работы. Работа содержит 166 страниц, включая 79 рисунков, 6 таблиц и 158 библиографических наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлены известные литературные данные об особенностях кристаллической и магнитной структур мультиферроиков $BiFeO_3$, $AgFeO_2$ и $CuCrO_2$, полученные различными физическими методами.

Вторая глава посвящена описанию условий синтеза и результата паспортизации (**раздел 2.1**) исследованных образцов замещенных ферритов висмута $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0.05, 0.10, 0.15), феррита серебра $AgFeO_2$ и хромита меди $CuCrO_2$, допированного зондовыми атомами ^{57}Fe, а также изложению методики проведения мессбауэровского эксперимента (разделы 2.2–2.6).

В **разделе 2.2** описана использованная в работе аппаратура для мессбауэровских измерений при низких температурах.

В **разделе 2.3** описана созданная для удобства хранения, систематизации и первичного анализа результатов мессбауэровского эксперимента база данных MossExp [Б2]. Обслуживание и управление базой данных осуществляется с помощью сервера MySQL, интерфейсная часть обращения к базе данных написана на языке PHP. Подобный инструмент позволяет получить полную информацию об условиях и результатах съемки спектров в любое время из любого места при наличии сети интернет, а также исключает потерю уникальных экспериментальных данных из-за теневого резервного копирования и зеркалирования. В качестве единицы записи базы данных использовалась информация о спектрах, снятых во времени непрерывно и имеющих уникальный номер, полученный с помощью программы управления мессбауэровским спектрометром в виде файла. В качестве полей базы данных использовались полученные информационные, количественные и качественные параметры экспериментального спектра. Для пользовательского обращения к базе данных используется веб-приложение в виде публичного сайта с использованием системы авторизации для предотвращения несанкционированного доступа.

В **разделе 2.4** изложены основные методы обработки и анализа экспериментальных мессбауэровских спектров – модельная расшифровка и восстановление распределений сверхтонких параметров парциальных спектров. Рассмотрены использованные в работе модели пространственных спин-модулированных структур – модель ангармонической спиновой модуляции (Anharmonic spin modulation − ASM) и модель волны спиновой плотности (Spin density wave – SDW), реализованных в программе обработки и анализа спектров SpectrRelax [8].

В **разделе 2.5** изложен метод расчета монопольного и дипольного вкладов в тензор градиента электрического поля (ГЭП) и в квадрупольное смещение

компонент мессбауэровского спектра, а также дипольного вклада в сверхтонкое магнитное поле, который реализован в программе для ЭВМ Lattice [Б1]. Необходимость таких расчетов возникает при интерпретации результатов обработки мессбауэровских спектров, в том числе их кристаллохимической идентификации и исследования механизмов сверхтонких взаимодействий.

Основные функциональные возможности и особенности программы Lattice:

- расчет тензора ГЭП и решеточного вклада в квадрупольное смещение, а также отдельных их вкладов – монопольного и дипольного, от совокупности атомов кристаллической решетки;
- расчет дипольного вклада в сверхтонкое магнитное поле от совокупности магнитных атомов кристаллической решетки;
- расчет тензора ГЭП в отдельности от каждого типа атомов в любой из их структурных позиций;
- вычисление сумм связевых валентностей катион-анион для использования их в расчетах тензора ГЭП и решеточного вклада в квадрупольное смещение в качестве эффективных зарядов;
- расчет индуцированных электрических дипольных моментов по заданным значениям атомных поляризуемостей;
- возможность задания произвольной точки наблюдения внутри кристаллической решетки, в том числе в произвольной структурной позиции атомов;
- расчет распределения атомов заданного типа по координационным сферам (минимальный и максимальный радиусы, число и координаты атомов);
- задаваемый максимальный радиус координационных сфер вокруг точки наблюдения, а следовательно, и число атомов, вовлекаемых в расчет, ограничиваются только объемом предоставляемой для работы программы оперативной памяти ЭВМ.

В **разделе 2.6** описаны использованные в работе модели обработки температурных зависимостей сверхтонких магнитных полей: при низких температурах со стороны абсолютного нуля – модель спиновых волн; в области температур, близких к температуре магнитного фазового перехода, – степенной закон; и во всей области температур существования магнитного порядка – модель эффективного молекулярного поля.

Третья глава посвящена мессбауэровским исследованиям особенностей пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС) и сверхтонких электрических и магнитных взаимодействий ядер ^{57}Fe в мультиферроиках I рода − $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0.05, 0.10, 0.15) и II рода − $AgFeO_2$ и $CuCrO_2$, в широких областях температур, включающих температуры магнитных фазовых переходов [A1–A5;B1–B11].

В **разделе 3.1** представлены результаты мессбауэровского исследования Co-замещенных ферритов висмута $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0.05, 0.10, 0.15) в диапазонах температур, включающих температуры магнитных фазовых переходов (T_N). При этом был реализован новый подход к описанию мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe, основанный на учете ангармонической ПСМС циклоидного типа при учете анизотропии сверхтонких магнитных взаимодействий [A5;B9,B10,B11].

В **п. 3.1.1** рассмотрены мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в $BiFe_{1-x}Co_xO_3$, измеренные в парамагнитной области температур, которые состояли из одиночного квадрупольного дублета с достаточно узкими и симметричными компонентами, указывающими на то, что ионы железа занимают кристаллографически эквивалентные или очень близкие по симметрии кристаллографические позиции. Наблюдаемые при $T \sim 660$ K изомерные сдвиги $\delta \cong 0.14$ мм/с и квадрупольные смещения $\varepsilon \cong 0.22$ мм/с соответствуют катионам железа Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии ($3d^5$; $S = 5/2$) в октаэдрическом кислородном окружении с сильным ГЭП на ядрах ^{57}Fe.

В диссертации приведены результаты расчета с помощью программы Lattice для ядер ^{57}Fe в $BiFeO_3$ квадрупольного смещения, соответствующего решеточному вкладу в тензор ГЭП, а также смещений в случае учета только точечных зарядов и электрических дипольных моментов окружающих мессбауэровское ядро ионов, в зависимости от поляризуемости ионов кислорода (см. Рис. 1).

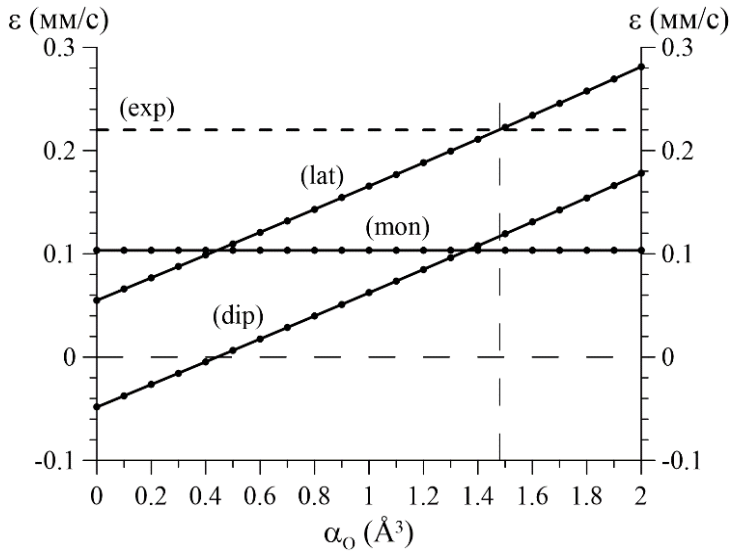

Рис. 1. Рассчитанные для ядер ^{57}Fe в $BiFeO_3$ квадрупольное смещение ε (lat), соответствующее решеточному вкладу в тензор ГЭП $\{V_{ij}^{lat}\}$, а также смещения ε в случае учета только точечных зарядов (mon) и электрических дипольных моментов (dip) окружающих мессбауэровское ядро ионов, в зависимости от поляризуемости ионов кислорода α_O при постоянном дипольном моменте $p_{Bi}^{const} \cong 1.6 \cdot 10^{-29}$ Кл·м и поляризуемости $\alpha_{Bi} = 0$ ионов висмута, и сопоставление их с экспериментальным значением ε (exp).

В результате различных вариантов расчетов с учетом и без учета постоянных электрических дипольных моментов атомов Bi, а также поляризуемостей атомов O и Bi выяснилось, что тензор ГЭП на ядрах ^{57}Fe обладает осевой симметрией, его главная компонента (градиент электрического поля) положительна, а соответствующая ей главная ось направлена вдоль кристаллографической оси $[001]_h$. При этом было показано, что градиент электрического поля обусловлен не только локализованными зарядами, но и электрическими дипольными моментами окружающих ионов.

В **п. 3.1.2** в рамках модели ангармонической спиновой модуляции (ASM) проведен анализ мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в $BiFe_{1-x}Co_xO_3$, измеренных в магнитоупорядоченной области температур (при $T < T_N$), что позволило получить важную информацию как о распределении примесных атомов Co в структуре феррита висмута, так и о сверхтонких взаимодействиях и спиновой структуре в этих соединениях. Установлено, что при низких температурах образуется несоразмерная ангармоническая ПСМС циклоидного типа с магнитной анизотропией типа "легкая плоскость" и высоким значением

параметра ангармонизма, которое возрастает при повышении температуры, стремясь к максимально возможному значению, равному 1. В качестве примера на

Рис. 2 приведены результаты расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в $BiFe_{0.90}Co_{0.10}O_3$, измеренных при $T \ll T_N$, в рамках модели ASM.

Для адекватного описания мессбауэровских спектров исследованных нами замещенных ферритов $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ (при $T < T_N$) при модельной расшифровке использовалась суперпозиция нескольких парциальных спектров, которые соответствовали позициям атомов железа, в первой катионной координационной сфере которых расположены $n = 0, 1, 2, \ldots$ атомов примеси Co с наиболее вероятными конфигурациями $\{(6 - n)Fe^{3+}; nCo^{3+}\}$. Все парциальные спектры Fe(n) соответствовали модели единой ангармонической спиновой волны, в которой принимают участие спины всех атомов железа.

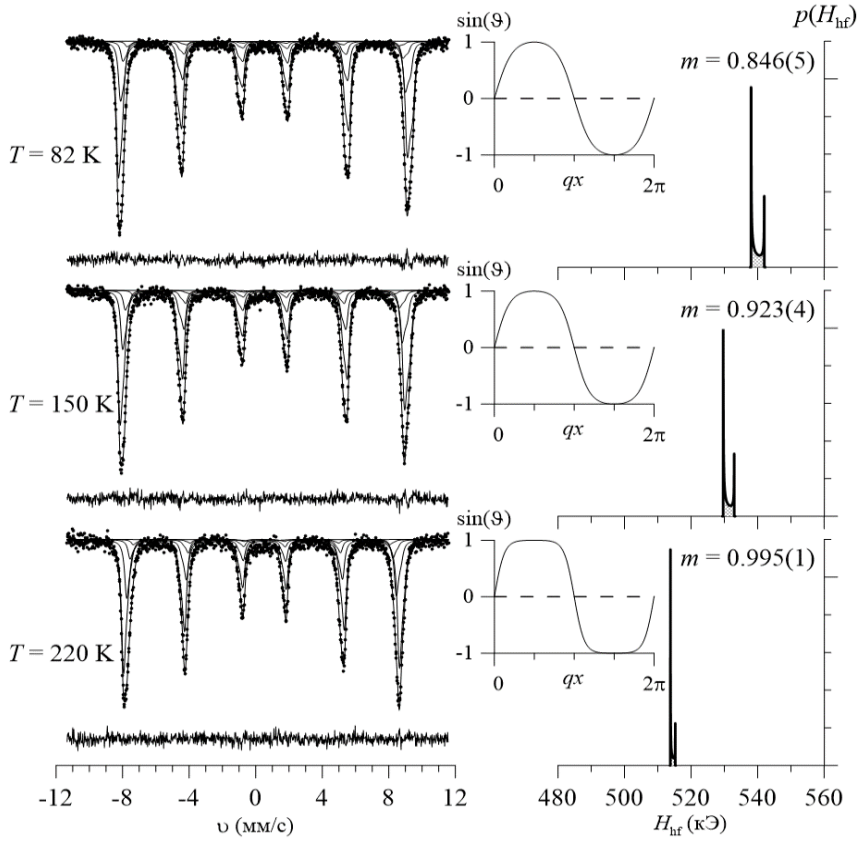

Рис. 2. Результат расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в $BiFe_{0.90}Co_{0.10}O_3$, измеренных при $T \ll T_N$, в рамках модели ASM. Слева представлены экспериментальные спектры и их модельные огибающие, справа – распределения $p(H_{hf})$ сверхтонких магнитных полей H_{hf}, полученные в рамках модели для атомов железа с 6 атомами Fe в первой катионной координационной сфере. На вставках – форма ангармонической спиновой волны в виде зависимости sin(ϑ) от координаты x атомов Fe вдоль направления спиновой волны ($q = 2\pi/\lambda$ – волновое число).

В процессе расшифровки мессбауэровских спектров в рамках модели ASM кроме параметра ангармонизма спиновой модуляции (m) и относительных интенсивностей парциальных спектров ($I^{(n)}$) осуществлялся поиск оптимальных значений всех параметров сверхтонких взаимодействий: сдвига мессбауэровского спектра (δ); квадрупольного смещения резонансных линий (ε_{lat}), вызванного ГЭП, создаваемого распределением заряда вокруг ядра в решетке; изотропного поля, определяемого в основном контактным взаимодействием Ферми с локализованными на ядре ns-электронами (n = 1÷4), поляризованными спином атома ($H_{is}^{(n)}$); анизотропное поле, обусловленное магнитным диполь-дипольным взаимодействием с локализованными магнитными моментами атомов кристаллической решетки и анизотропией

сверхтонкого магнитного взаимодействия ядра с электронами собственного атома (H_{an}).

В результате модельной расшифровки спектров показано, что примесные атомы Co входят в структуру феррита висмута $BiFeO_3$, и их распределение по позициям атомов Fe близко к случайному. При этом зафиксировано появление в структуре исследованных ферритов позиций атомов железа, в первой катионной координационной сфере которой расположены один, два или три атома Co.

Установлено также, что замещение атома Fe на атом Co в ближайшем катионном окружении атома Fe приводит к уменьшению изотропного сверхтонкого магнитного поля (на 10 ± 2 кЭ при 5.2 K), что указывает на низко- или среднеспиновое состояние примесных ионов Co^{3+}, и не приводит к заметному изменению анизотропного поля, а также квадрупольного смещения компонент и сдвига мессбауэровского спектра.

Анизотропные поля H_{an} на ядрах ^{57}Fe в замещенных ферритах $BiFe_{1-x}Co_xO_3$, полученные в результате расшифровки мессбауэровских спектров в рамках модели ASM, как и в случае незамещенного феррита $BiFeO_3$, оказались положительными. Воспользовавшись структурными и магнитными данными для феррита $BiFeO_3$, с помощью программы Lattice была сделана оценка дипольного вклада H^{dip} в анизотропное поле H_{an}. В результате таких расчетов получилось значение, не превышающее 0.1 кЭ, что заметно меньше экспериментальных значений (2.5 ÷ 2.8) кЭ при ~5 K. Можно сделать вывод, что наблюдаемое в эксперименте анизотропия сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe не может быть объяснена только дипольным вкладом. Наиболее значимой частью анизотропного поля на ядре, которая определяет его как величину, так и температурную зависимость, является анизотропное поле электронов собственного атома, возникающее из-за эффектов ковалентности.

Наилучшее описание низкотемпературных спектров получается только при достаточно больших значениях параметра ангармонизма m, показанных на Рис. 3. Видно, что замещение атомов Fe атомами Co в $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ значительно увеличивает параметр ангармонизма m. На рисунке видно также, что параметр m резко увеличивается с ростом температуры в области температур ниже критической точки T^* и при $T \to T^*$ стремится к максимально возможному значению $m^{max} = 1$. При этом критическая точка T^* существенно зависит от содержания Co (x) (Рис. 3).

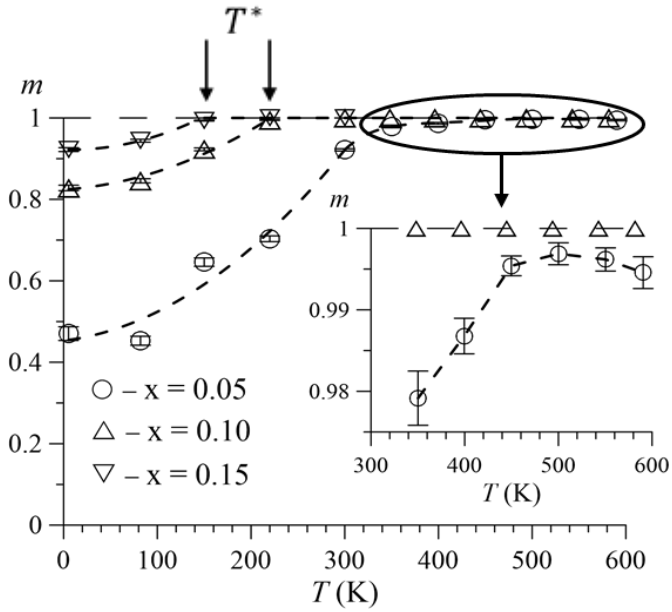

Рис. 3. Температурные зависимости параметра ангармонизма m спиновой модуляции для замещенных ферритов $BiFe_{1-x}Co_xO_3$.

Следует отметить, что для состава с x = 0.05 при повышении температуры параметр ангармонизма $m(T)$ приближается к предельному значению m^{max}, но не достигает его (см. вставку на Рис. 3). Это означает, что при низком содержании кобальта циклоидная структура сохраняется даже при высоких температурах, но характеризуется очень высокой степенью ангармонизма ($m \to 1$). Напротив, для составов с x = 0.1 и 0.15, при $T = T^*$ параметр $m(T)$ достигает предельного значения m^{max} в пределах погрешности измерения и практически не зависит от температуры. Это означает, что для составов с x = 0.10 и 0.15 с повышением температуры происходит переход от ангармонической ПСМС к коллинеарному упорядочению.

Используя значения параметров ангармонизма спиновой волны m (Рис. 3), а также интегралов антиферромагнитного взаимодействия между ближайшими (J_1) и следующими соседними (J_2) ионами Fe^{3+}, можно определить модуль эффективной константы магнитной анизотропии $|K_{\text{eff}}| = 4\frac{a_{\text{h}}^2(J_1-4J_2)}{\lambda^2} mK^2(m)$ [9]. Здесь a_{h} – параметр элементарной ячейки в плоскости $(001)_{\text{h}}$, λ – период модуляции спиновой волны вдоль направления $[110]_{\text{h}}$. Знак константы K_{eff} определяется типом магнитной анизотропии, установленным в результате анализа мессбауэровских спектров. При температурах ~5 K для $BiFeO_3$ он положительный (анизотропия типа "легкая ось" ("easy axis")) [10], а для замещенных ферритов $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0.05, 0.10, 0.15) – отрицательный (анизотропия типа "легкая плоскость" ("easy plane")).

Проведенный в диссертации численный анализ различных вкладов в эффективную константу одноосной магнитной анизотропии показал, что помимо диполь-дипольного (K_{dip}) и антисимметричного взаимодействия Дзялошинского-Мория (K_{DM}), спин-орбитальное взаимодействие (K_{SI}) оказывает сильное влияние на величину и знак эффективной константы одноосной магнитной анизотропии (K_{eff}), причем роль этого взаимодействия растет с увеличением содержания Co в $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ (см. Рис. 4).

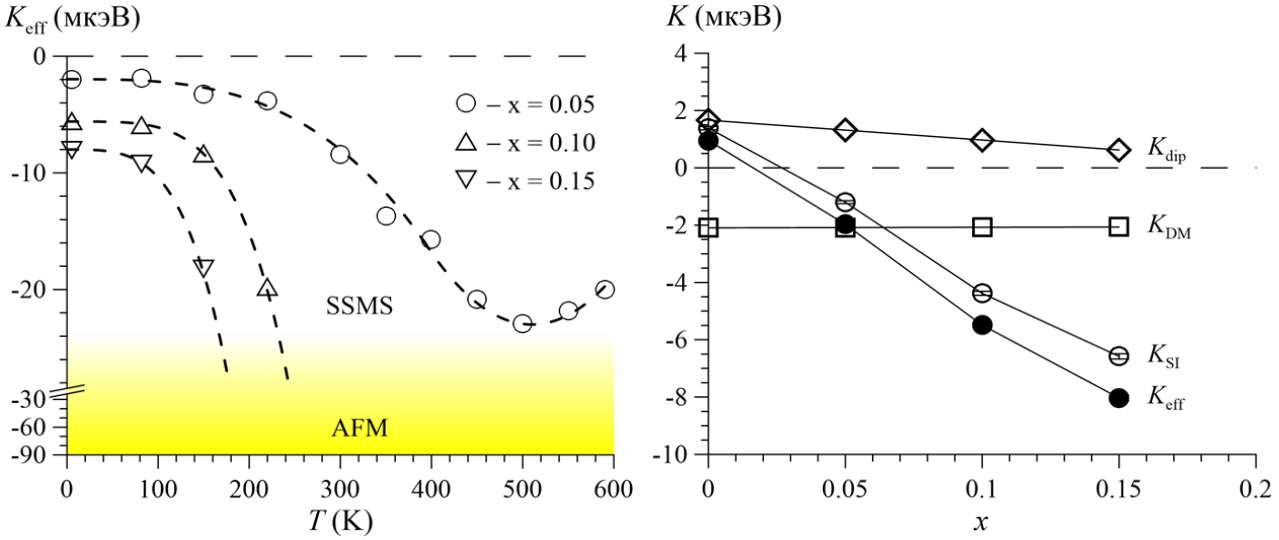

Рис. 4. Зависимости эффективных констант магнитной анизотропии $K_{\text{eff}}(T)$ от температуры (слева), а также зависимости констант магнитной анизотропии: K_{eff}, K_{DM}, K_{SI} и K_{dip} от концентрации x атомов Co при ~5 K (справа) для Co-замещенных ферритов висмута $BiFe_{1-x}Co_xO_3$.

В рамках модели несоразмерной ангармонической ПСМС, в которой участвуют атомы Fe с различным катионным окружением, были получены также температурные зависимости изотропного и анизотропного сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe. При этом установлено, что с повышением температуры изотропное поле монотонно убывает, а анизотропное поле сначала слабо возрастает, а затем убывает, стремясь к нулю. Такое немонотонное поведение анизотропного поля подтверждает предположение о нескольких вкладах в эту величину, имеющих различную температурную зависимость.

В **п. 3.1.3** сформулированы краткие итоги раздела 3.1.

Раздел 3.2 посвящен результатам детального мессбауэровского исследования феррита $AgFeO_2$, проведенного впервые. Измерения спектров ядер ^{57}Fe проводилось в широком диапазоне температур, включающем температуры обоих магнитных фазовых переходов, как T_{N1} (переход в парамагнитное состояние), так и T_{N2} (изменение магнитной структуры) [A1,A2,A4; B1,B2,B3,B4,B7,B8].

В **п. 3.2.1** анализируются мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в феррите серебра $AgFeO_2$, полученные в парамагнитной области температур (при $T > T_{N1}$). Спектры представляли собой одиночные квадрупольные дублеты с достаточно узкими и симметричными резонансными линиями. Для спектра, снятого при $T = 300$ K, сдвиг мессбауэровской линии равен $\delta = 0.368(2)$ мм/с, а квадрупольное смещение − $\varepsilon = \pm 0.329(1)$ мм/с, знак которого из данного экспериментального спектра не определяется. Такие сверхтонкие параметры спектра указывают на то, что атомы Fe находятся в формальной степени окисления "+3" и высокоспиновом состоянии ($3d^5$; $S = 5/2$), а также занимают в структуре $AgFeO_2$ кристаллографически эквивалентные позиции 3b в октаэдрическом кислородном окружении с сильным ГЭП на ядрах ^{57}Fe.

Расчеты тензора ГЭП с использованием кристаллографических данных для ромбоэдрической ($R\bar{3}m$) при высокой ($T = 300$ K >> T_{N2}) и моноклинной ($C2/m$) при низкой ($T < T_{N2}$) температурах решеток $AgFeO_2$ показали, что в дополнение к монопольному вкладу необходимо учитывать дипольный вклад, появляющийся при индуцировании электрических дипольных моментов ионов кислорода O^{2-}. Расчетные значения квадрупольного смещения оказались положительными при всех рассматриваемых значениях поляризуемости ионов кислорода α_O. Поскольку для ионов Fe^{3+} со сферически-симметричной электронной оболочкой $3d^5$ ($^6S_{5/2}$) основным вкладом в тензор ГЭП является решеточный вклад, то можно утверждать, что полученное в результате расшифровки спектра значение квадрупольного смещения должно быть положительным. Наилучшего соответствия между рассчитанным и экспериментальным ($\varepsilon = +0.329(1)$ мм/с) значениями квадрупольного смещения при 300 K удалось получить для поляризуемости атомов кислорода $\alpha_O \approx 0.94$ Å^3.

В **п. 3.2.2** проведен анализ мессбауэровских спектров в магнитоупорядоченной области температур 4.7 K – 20 K с использованием метода восстановления сверхтонких параметров спектра в предположении о наличии линейной корреляции между ними. Анализ температурной зависимости коэффициентов линейной корреляции изомерного сдвига $\Delta\delta/\Delta H_{hf}$ и

квадрупольного смещения $\Delta\varepsilon/\Delta H_{\mathrm{hf}}$ со сверхтонким магнитным полем H_{hf} (Рис. 5) позволил получить температуру фазового перехода $T_{\mathrm{N2}} = 8.5 \pm 1.0$ K. При этой температуре наблюдается излом, обусловленный сменой характера магнитного упорядочения феррита $AgFeO_2$. Анализ полученных температурных зависимостей среднего значения сверхтонкого магнитного поля $<H_{p(H_{\mathrm{hf}})}>$ и дисперсии $D_{p(H_{\mathrm{hf}})}$ распределения $p(H_{\mathrm{hf}})$ показал, что магнитная сверхтонкая структура спектра полностью исчезает только при температуре $T^* \approx 20$ K, которая заметно выше температуры магнитного фазового перехода $T_{\mathrm{N1}} \approx 14{-}15$ K, полученная ранее методами нейтронной дифракции и тепловых измерений.

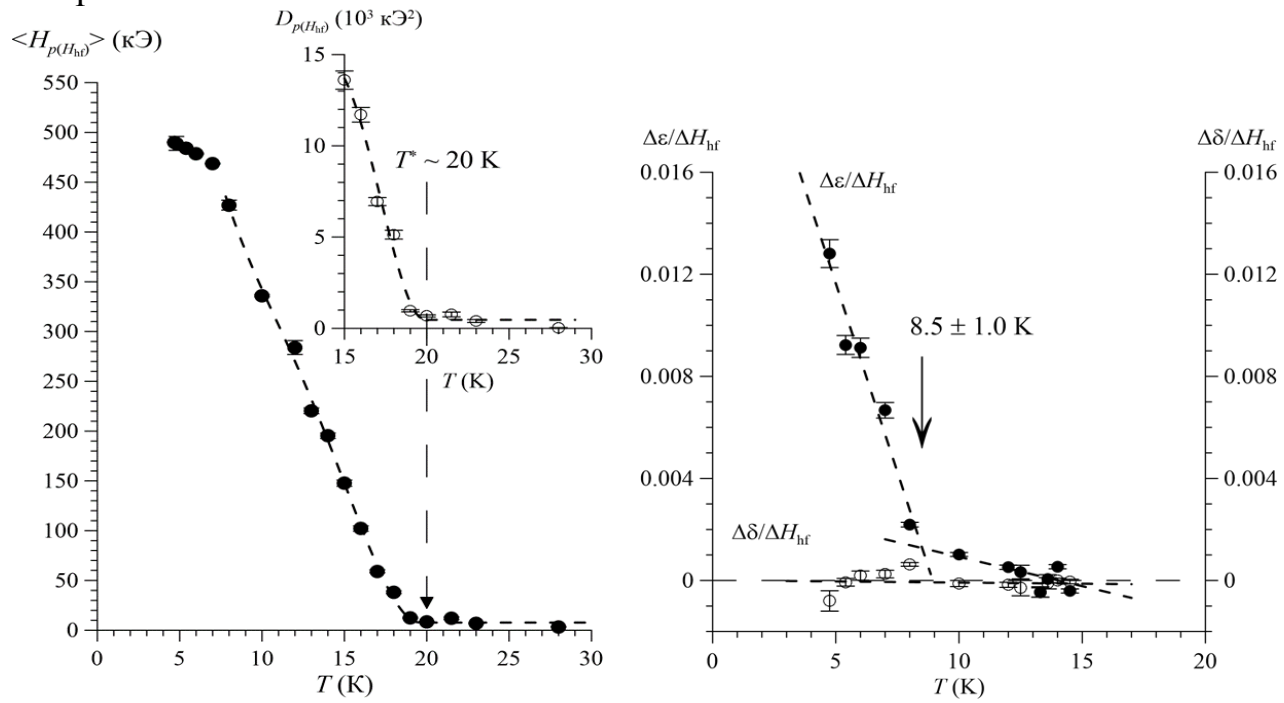

Рис. 5. Температурные зависимости среднего значения сверхтонкого магнитного поля $<H_{p(H_{\mathrm{hf}})}>$ и дисперсии $D_{p(H_{\mathrm{hf}})}$ распределения $p(H_{\mathrm{hf}})$ (слева), а также коэффициентов линейной корреляции изомерного сдвига $\Delta\delta/\Delta H_{\mathrm{hf}}$ и квадрупольного смещения $\Delta\varepsilon/\Delta H_{\mathrm{hf}}$ со сверхтонким магнитным полем H_{hf} (справа).

Подобное расхождение в значениях температур T^* и T_{N1} с учетом формы мессбауэровских спектров и соответствующих им распределений в диапазоне температур $T_{\mathrm{N1}} \le T \le T^*$ (наличие парамагнитного вклада в спектрах и малоинтенсивного «хвоста» в распределениях $p(H_{\mathrm{hf}})$) может быть связано с релаксационным поведением, обусловленным критическими спиновыми флуктуациями, что указывает на возникновение короткодействующих магнитных корреляций между ионами Fe^{3+}, характерных для слоистых систем с фрустрированными обменными взаимодействиями. Чтобы результат анализа восстановленных распределений не зависел от влияния ближних магнитных корреляций между ионами Fe^{3+} была проанализирована температурная зависимость наиболее вероятного значения сверхтонкого поля $H_{\mathrm{hf}}^{\max}$, соответствующего максимальному значению распределения вероятностей $p(H_{\mathrm{hf}})$, в рамках степенного закона (Power law), модели спиновых волн (Spin wave) и функцией Бриллюэна (Brillouin) (Рис. 6). В результате найденная температура магнитного перехода $T_{\mathrm{N1}} = 14.0 \pm 0.5$ K совпала со значением,

полученным магнитными и термодинамическими методами, а полученные значения параметров степенного закона $\frac{H_{\mathrm{hf}}^{\max}(T)}{H_{\mathrm{hf}}^{\max}(T\to 0\ \mathrm{K})} = B\left(1-\frac{T}{T_{\mathrm{N}}}\right)^{\beta}$ указывают на значительный вклад межслоевых обменных взаимодействий в $AgFeO_2$ и его квазитрехмерное критическое поведение: значение B оказалось близким к теоретическому значению для идеального двумерного ($2D$) изинговского магнетика ($B^{\mathrm{th}} = 1.22$), а критического индекса – близким к теоретическому значению для $3D$ гейзенберговского магнетика ($\beta^{\mathrm{th}} = 0.365$).

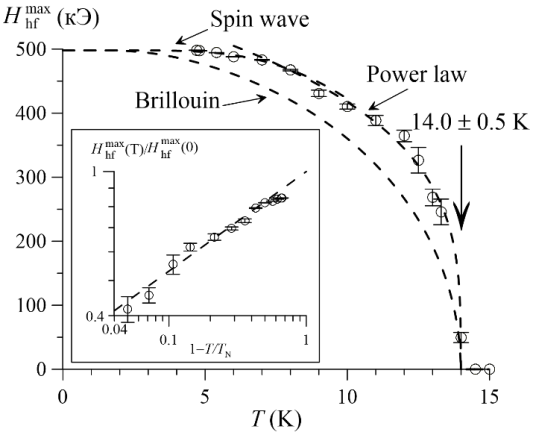

Рис. 6. Температурная зависимость наиболее вероятного значения сверхтонкого магнитного поля $H_{\mathrm{hf}}^{\max}$ на ядрах ^{57}Fe в $AgFeO_2$, и результат ее обработки в рамках степенного закона (Power law), модели спиновых волн (Spin wave) и функцией Бриллюэна (Brillouin). На вставке представлена зависимость приведенного сверхтонкого поля $H_{\mathrm{hf}}^{\max}(T)/H_{\mathrm{hf}}^{\max}(0)$ от приведенной температуры $\left(1-\frac{T}{T_{\mathrm{N}}}\right)$.

В **п. 3.2.3** определен температурный диапазон динамической критической области, в которой происходит замедление времени спиновых флуктуаций. В области температур несколько выше первого магнитного фазового перехода T_{N1} в дополнение к распределению сверхтонкого магнитного поля $p(H_{\mathrm{hf}})$ в спектрах наблюдается появление квадрупольного дублета, соответствующего парамагнитному (суперпарамагнитному) состоянию. Анализ температурной зависимости относительного вклада в мессбауэровский спектр квадрупольного дублета I_{doublet} показал, что температурный диапазон динамической критической области ($T^{*} - T_{\mathrm{N1}}$) равен ~ 7 K (Рис. 7).

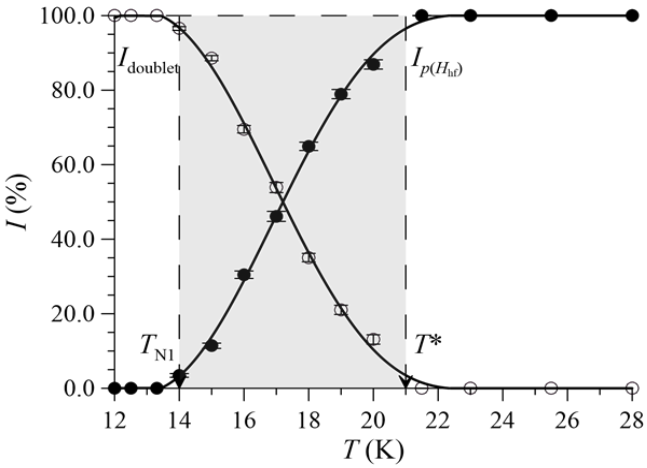

Рис. 7. Температурные изменения относительных вкладов в мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe в $AgFeO_2$ квадрупольного дублета I_{doublet} и распределения сверхтонкого магнитного поля $I_{p(H_{\mathrm{hf}})}$.

В **п. 3.2.4** проанализированы спектры ядер ^{57}Fe в $AgFeO_2$ полученные в диапазоне температур $T_{\mathrm{N2}} \le T \le T_{\mathrm{N1}}$ (см. Рис. 8). Распределение сверхтонкого поля $p(H_{\mathrm{hf}})$, наблюдаемое в этом интервале температур (Рис. 8), демонстрирует сильную локальную неоднородность, что может быть связано с возникновением несоразмерной волны спиновой плотности в этом интервале температур и согласуется с ранее проведенными исследованиями по рассеянию нейтронов [11]. В такой магнитной структуре атомы железа вдоль распространения волны имеют различающиеся по величине, но совпадающие по направлению магнитные моменты μ_{Fe}, что приводит к различным значениям сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe этих атомов.

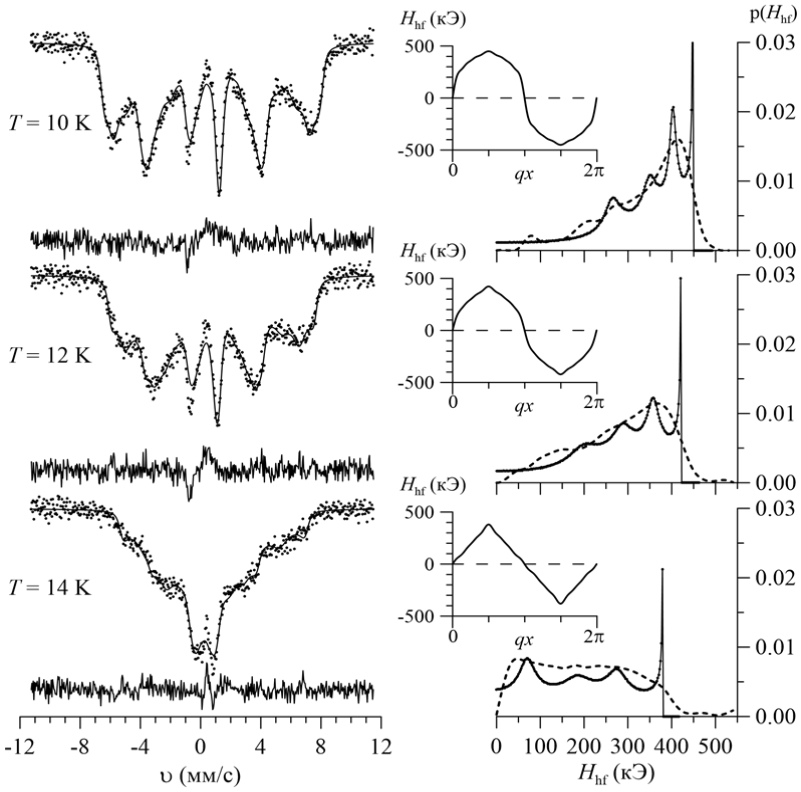

Рис. 8. Результат расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в $AgFeO_2$ в рамках модели SDW. Слева представлены экспериментальные спектры и их модельные огибающие, справа – распределения $p(H_{hf})$ сверхтонких магнитных полей H_{hf}, полученные в рамках модели (сплошные линии) и при восстановлении распределений (штриховые линии). Вставки, демонстрирующие форму волны спиновой плотности, – зависимости поля H_{hf} от координаты x атомов Fe вдоль направления волны ($q = 2\pi/\lambda$ – волновое число).

Полагая, что магнитное сверхтонкое поле для каждого атома железа параллельно и пропорционально магнитному моменту μ_{Fe}, зависимость сверхтонкого магнитного поля $H_{hf}(x)$ от координаты x вдоль направления волны спиновой плотности (SDW) представляется в виде гармонического разложения по нечетным гармоникам. Увеличение числа гармоник n_h при использовании модели SDW приводит к существенному уменьшению нормированного функционала "хи-квадрат" χ^2_n, который стремится к своему теоретическому значению, равному единице, и монотонному изменению значений сверхтонких параметров спектра, которые стабилизируются при $n_h \geq 7$ (Рис. 9).

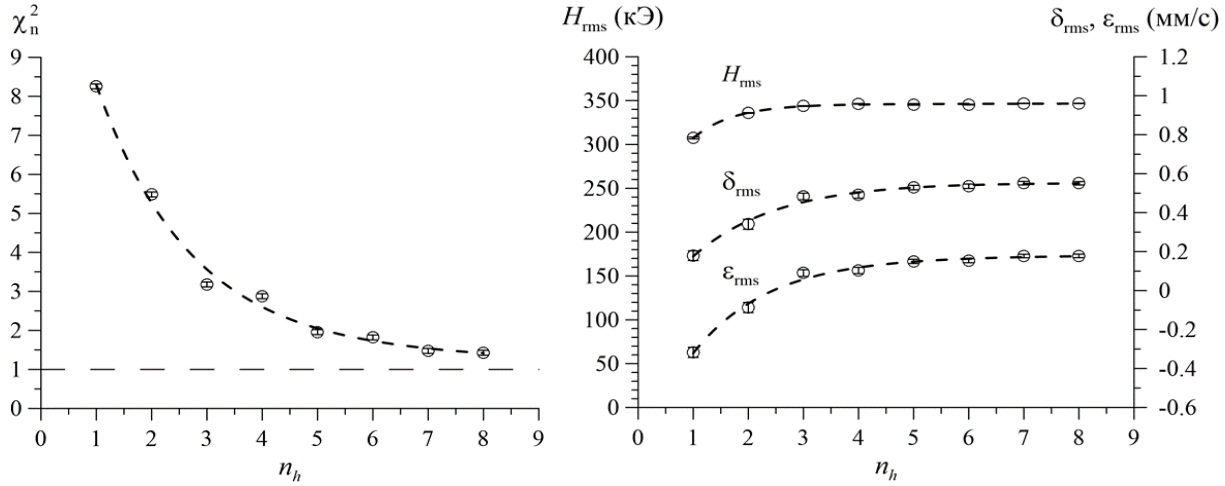

Рис. 9. Зависимости от числа нечетных гармоник n_h в гармоническом разложении сверхтонкого магнитного поля при расшифровке в рамках модели SDW нормированного функционала "хи-квадрат" χ^2_n (слева), а также среднеквадратичного значения сверхтонкого магнитного поля H_{rms} и соответствующих ему значений сдвига δ_{rms} и квадрупольного смещения ε_{rms} (справа) для мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в $AgFeO_2$, снятого при 10 K.

Следовательно, в диапазоне температур $T_{N2} \le T \le T_{N1}$ реальная магнитная структура феррита $AgFeO_2$ оказывается более сложной, чем предполагаемая ранее чисто гармонически модулированная волна спиновой плотности [11].

В п. 3.2.5 проведен анализ мессбауэровских спектров в низкотемпературной области циклоидной спиновой структуры (при $T < T_{N2}$) в рамках модели ангармонической спиновой модуляции (ASM) (Рис. 10). Наилучшее описание всех спектров при $T < T_{N2}$ было получено при достаточно высоких значениях параметра ангармонизма ($m \sim 0.8$) (Рис. 11), что свидетельствует о высокой степени ангармоничности циклоидной магнитной структуры.

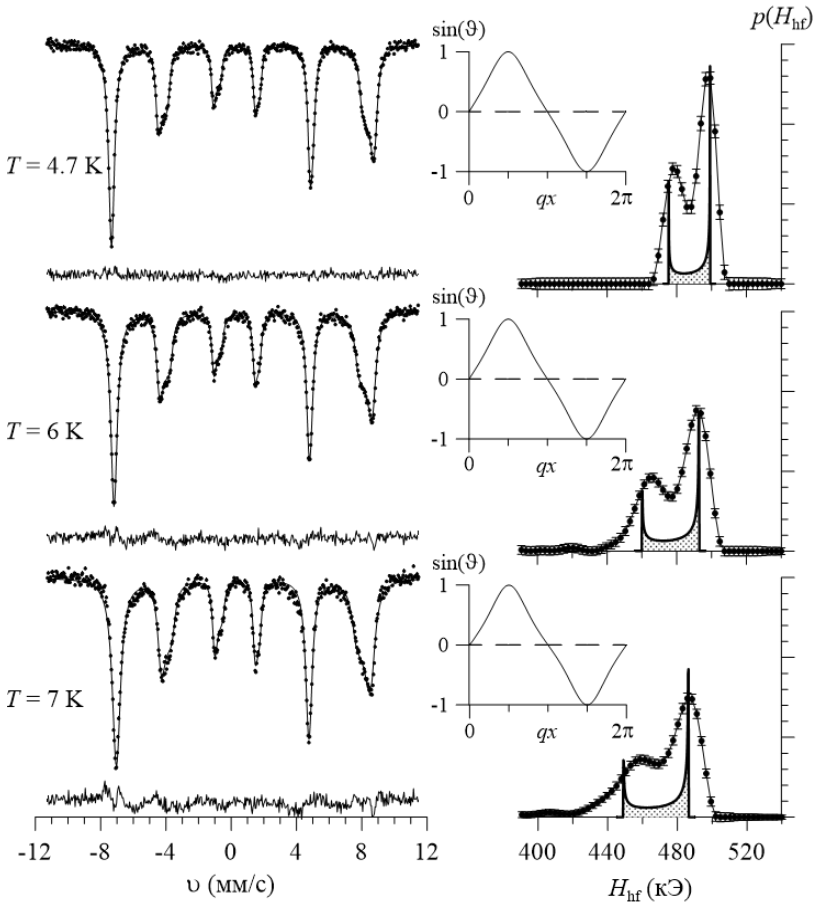

Рис. 10. Результат расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в $AgFeO_2$ в рамках модели ASM). Слева представлены экспериментальные спектры и их модельные огибающие, справа – распределения $p(H_{hf})$ сверхтонких магнитных полей H_{hf}, полученные в рамках модели (сплошные линии с закрашенными областями) и при восстановлении распределений (точки со стандартными отклонениями статистических ошибок). На вставках – форма ангармонической спиновой волны в виде зависимости sin(ϑ) от координаты x атомов Fe вдоль направления спиновой волны ($q = 2\pi/\lambda$ – волновое число).

Результат анализа спектров (Рис. 10) показывает сильную анизотропию сверхтонкого магнитного поля во всем диапазоне температур $T < T_{N2}$. Разность ΔH значений сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe при ориентации спина атома Fe параллельно $H_{\parallel}$ и перпендикулярно $H_{\perp}$ главной оси тензора ГЭП с ростом температуры на фоне уменьшения каждой из проекций монотонно растет от ~24 кЭ до 37 кЭ (Рис. 11).

Одним из вкладов в анизотропию сверхтонкого магнитного поля является магнитное диполь-дипольное взаимодействие с локализованными магнитными моментами атомов кристаллической решетки. Оценка такого вклада с помощью программы Lattice дала значение, не превышающее 15 кЭ, что заметно меньше наблюдаемых в эксперименте значений. Следовательно, в случае $AgFeO_2$ необходимо учитывать также анизотропный вклад в сверхтонкое поле от электронов собственного атома, связанный с эффектами ковалентности связей ионов железа Fe^{3+} с ближайшими анионами кислорода O^{2-}.

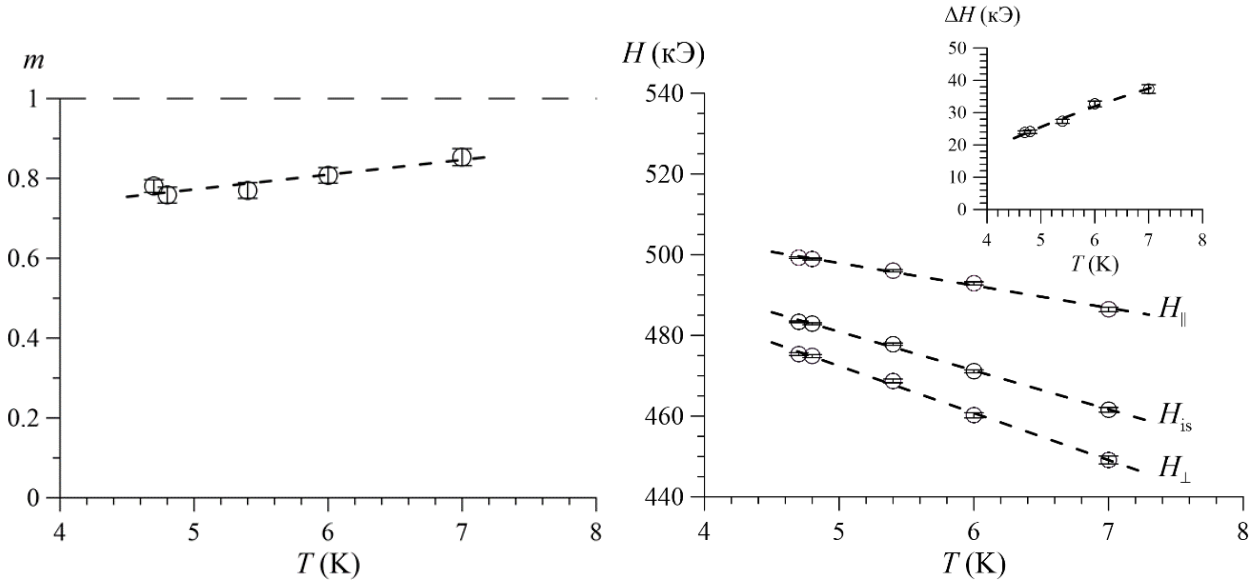

Рис. 11. Температурные зависимости параметра ангармонизма m спиновой волны (слева), а также сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe: изотропного H_{is}, при ориентации спина атома Fe параллельно ($\vartheta = 0$) $H_{\parallel}$ и перпендикулярно ($\vartheta = \pi/2$) $H_{\perp}$ главной оси тензора ГЭП и их разности ΔH (справа) для $AgFeO_2$ при $T < T_{N2}$.

В **п. 3.2.6** сформулированы краткие итоги раздела 3.2.

В разделе 3.3 изложены результаты впервые проведенных исследований мультиферроика $CuCrO_2$ методами зондовой мессбауэровской спектроскопии на примесных ядрах ^{57}Fe в диапазоне температур, включающем температуру магнитного фазового перехода [A3;B5,B6,B7,B8].

В **п. 3.3.1** проведен анализ мессбауэровских спектров допированного атомами ^{57}Fe хромита меди $CuCr_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_2$ в парамагнитной области температур, которые представляли собой одиночные квадрупольные дублеты. Полученные в результате модельной расшифровки значения сверхтонких параметров спектра, снятого при комнатной температуре, – сдвига $\delta = 0.3663(4)$ мм/с, квадрупольного смещения $\varepsilon = \pm\, 0.3121(4)$ мм/с и ширины линий $\Gamma = 0.301(2)$ мм/с, свидетельствуют о том, что примесные атомы Fe находятся в формальной степени окисления "+3" и высокоспиновом состоянии ($3d^5$, $S = 5/2$) в октаэдрическом кислородном окружении, замещая атомы Cr в кристаллографической позиции 3b структуры $CuCrO_2$.

В результате расчета вклады в квадрупольное смещение от локализованных зарядов и точечных дипольных моментов атомов оказались положительными и равными $\varepsilon^{mon} = 0.09$ мм/с и $\varepsilon^{dip} = 0.22$ мм/с соответственно. Следовательно, учитывая, что решеточный вклад является основным, экспериментально наблюдаемая величина квадрупольного смещения также должна быть положительной. При этом подобранное значение поляризуемости ионов кислорода $\alpha_O = 0.70$ Å^3 по порядку величины согласуется с данными для других оксидов со структурой типа делафоссита.

П. 3.3.2 посвящен анализу спектров допированного хромита меди, полученных в магнитоупорядоченной области температур ($T \leq 24.5$ K) с помощью метода восстановления распределения сверхтонких параметров спектра. В результате безмодельной обработки спектров, а также восстановления распределений сверхтонких параметров с помощью программы SpectrRelax,

были получены температурные зависимости ширины спектра на половине его высоты $\Gamma_{N(\upsilon)}$ и среднего значения сверхтонкого магнитного поля $\langle H_{hf}\rangle$ (см. Рис. 12), которые позволили оценить температуру магнитного упорядочения – T_N ~ 23.3 K, и так называемую критическую температуру – температуру полного исчезновения магнитной сверхтонкой структуры спектра – T^* ~ 25 K.

На Рис. 12 представлены также температурные зависимости коэффициентов линейной корреляции сдвига δ мессбауэровского спектра и квадрупольного смещения ε компонент спектра со сверхтонким магнитным полем H_{hf}, полученные в результате восстановления распределений $p(H_{hf})$. Из приведенных зависимостей следует, что коэффициент линейной корреляции сдвига и магнитного поля практически равен нулю ($|\Delta\delta/\Delta H_{hf}| < 5\cdot10^{-4}$ мм/с/кЭ) и не зависит от температуры, в то время как наибольшую, причем положительную, корреляцию, испытывают квадрупольное смещение ε и поле H_{hf}. Значение коэффициента линейной корреляции $\Delta\varepsilon/\Delta H_{hf}$ убывает при повышении температуры, стремясь к нулю при температуре ~23.2 K, практически полностью совпадающей с оценкой температуры магнитного упорядочения T_N ~ 23.3 K, сделанной в результате анализа температурной зависимости ширины спектра на половине его высоты $\Gamma_{N(\upsilon)}$ (Рис. 12).

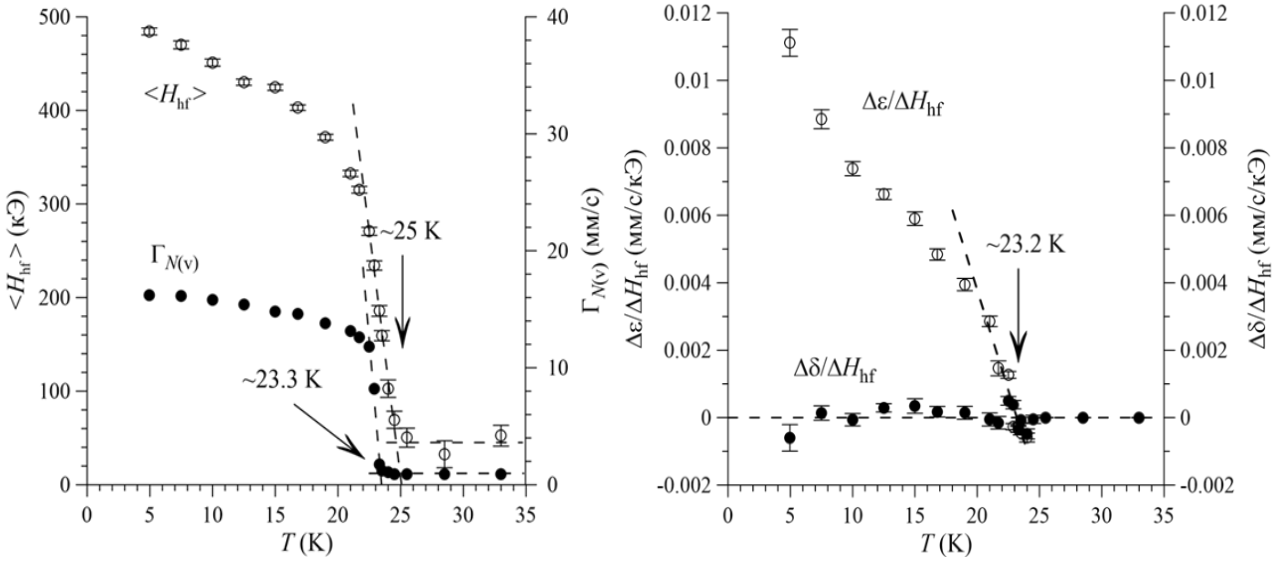

Рис. 12. Температурные зависимости ширины спектра на половине его высоты $\Gamma_{N(\upsilon)}$ и среднего значения поля $\langle H_{hf}\rangle$ (слева), а также коэффициентов корреляции сдвига $\Delta\delta/\Delta H_{hf}$ и квадрупольного смещения $\Delta\varepsilon/\Delta H_{hf}$ со сверхтонким магнитным полем H_{hf}.

Для определения температурной области спиновых флуктуаций, как и в случае феррита $AgFeO_2$, была проанализирована температурная зависимость относительной интенсивности квадрупольного дублета $I_{doublet}$, полученная в результате обработки и представленная на Рис. 13. На рисунке видно, что с увеличением температуры в области T_N, относительная интенсивность квадрупольного дублета $I_{doublet}$ начинает резко увеличиваться за счет интенсивности неразрешенной сверхтонкой магнитной структуры, достигая устойчивого значения ~100 % при ~25 K. Температурный диапазон динамической критической области оказался равен ~ 2 K.

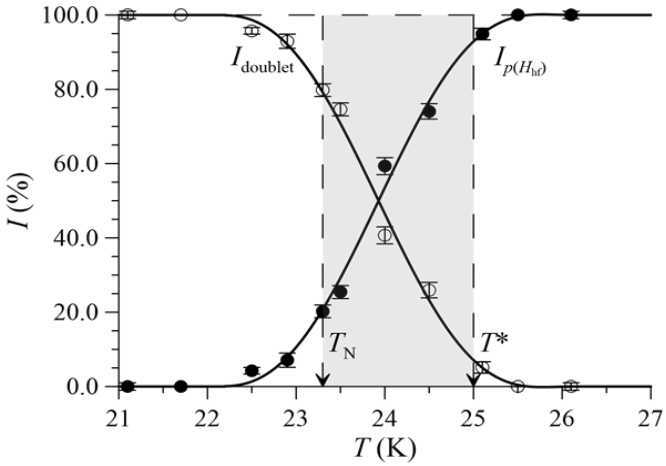

Рис. 13. Температурные изменения относительных вкладов в экспериментальный спектр ядер ^{57}Fe в $CuCr_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_2$ квадрупольного дублета I_{doublet} и распределения сверхтонкого магнитного поля $I_{p(H_{\text{hf}})}$.

В **п. 3.3.3** исследуется ПСМС допированного хромита меди. Обработка спектров мультиферроика $CuCr_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_2$ в диапазоне температур $4.96\ \text{K} \le T \le 21\ \text{K}$ в рамках модели ангармонической спиновой модуляции (ASM) (Рис. 14) показала, что в мультиферроике реализуется случай геликоидальной пространственной спин-модулированной структуры с магнитной анизотропией типа "легкая ось" при положительной константе магнитной анизотропии $K_{\text{u}} > 0$.

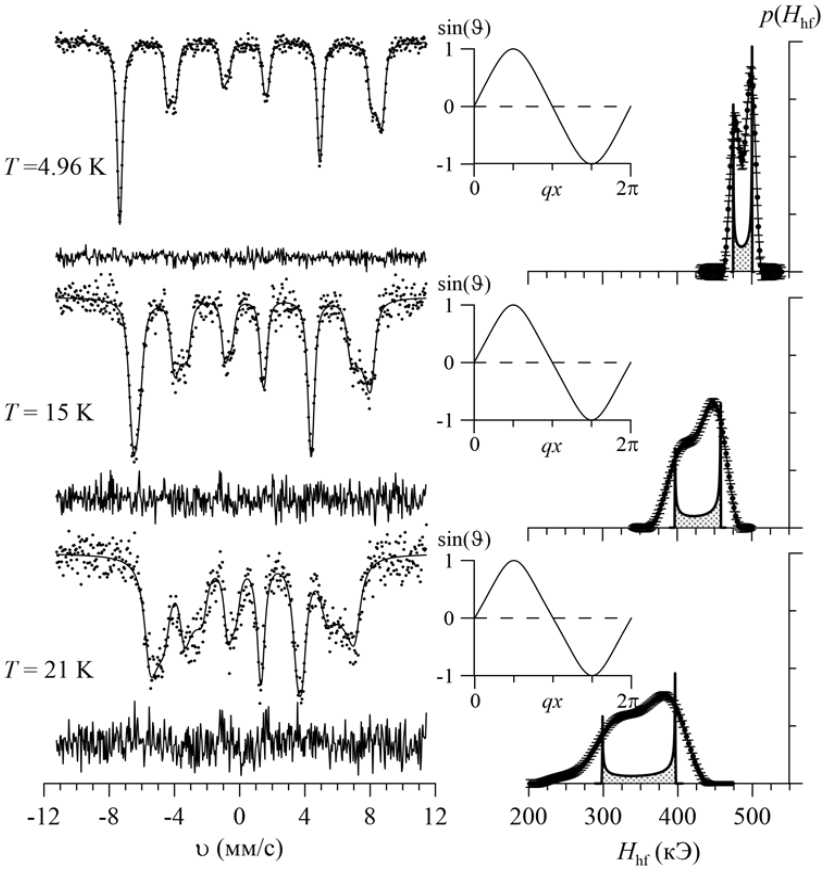

Рис. 14. Результат расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в $CuCr_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_2$, снятых в диапазоне температур $4.96\ \text{K} \le T \le 21\ \text{K}$, в рамках модели ангармонической спиновой модуляции (ASM). Слева представлены экспериментальные спектры и их модельные огибающие, справа – распределения $p(H_{\text{hf}})$ сверхтонких магнитных полей H_{hf}, полученные в рамках модели (сплошные линии с закрашенными областями) и при восстановлении распределений (точки со стандартными отклонениями статистических ошибок). На вставках – форма ангармонической спиновой волны в виде зависимости sin(ϑ) от координаты x атомов Fe вдоль направления спиновой волны.

Наиболее удовлетворительного описания в рамках модели ASM всей серии спектров удается достичь лишь при достаточно высоких значениях параметра ангармонизма $m \cong 0.6$, который остается практически неизменным во всем исследуемом диапазоне температур (Рис. 15).

По результатам расшифровки мессбауэровских спектров в рамках модели ASM можно судить также о сильной анизотропии сверхтонких магнитных взаимодействий ядер ^{57}Fe в $CuCr_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_2$. Анизотропное поле H_{an} уже при температуре 4.96 К имеет большую величину 19.2 ± 0.6 кЭ и возрастает с увеличением температуры до 66.6 ± 1.2 кЭ при 21 К (Рис. 16).

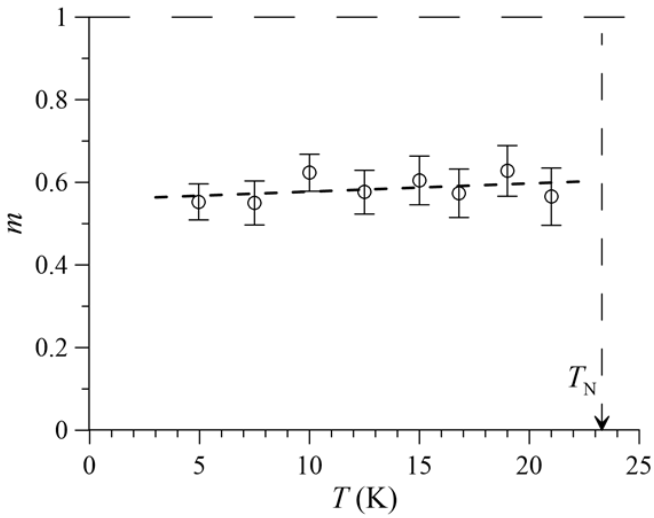

Рис. 15. Температурная зависимость параметра ангармонизма m волны пространственной спиновой модуляции в $CuCr_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_2$.

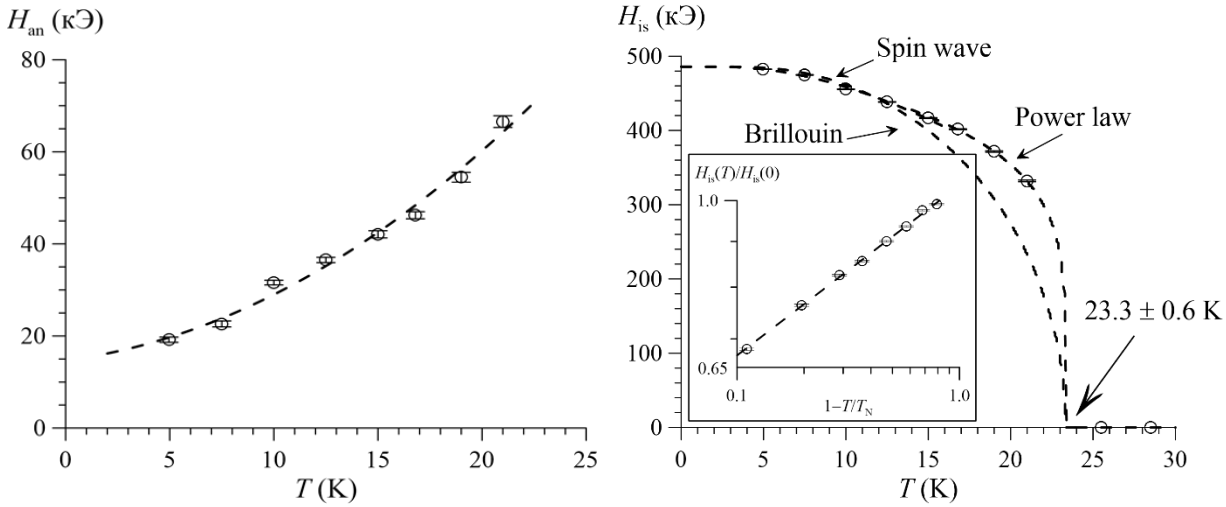

Рис. 16. Температурные зависимости анизотропного H_{an} (слева) и изотропного H_{is} (справа) сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe в $CuCr_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_2$. Результат обработки температурной зависимости $H_{is}(T)$ в рамках степенного закона (power law), модели спиновых волн (spin wave) и функцией Бриллюэна (Brillouin) представлен справа. На вставке представлена также зависимость приведенного изотропного сверхтонкого поля $H_{is}(T)/H_{is}(0)$ от приведенной температуры $\left(1-\frac{T}{T_N}\right)$.

Это поле лишь частично (~12 кЭ) определяется магнитными дипольными моментами окружающих катионов Cr^{3+} и, таким образом, имеет вклад от электронов собственного атома, возникающий за счет эффектов ковалентности. Предполагая, что в температурной области существования ПСМС геликоидного типа изотропное сверхтонкое поле H_{is} пропорционально намагниченности M_{Fe} атомов железа, обработка температурной зависимости $H_{is}(T)$ проводилась в рамках модели спиновых волн, степенного закона и модели эффективного молекулярного поля. В результате были определены температура Нееля $T_N = 23.3 \pm 0.6$ K, а также параметр $B = 1.04 \pm 0.01$ и асимптотическое значение критического индекса $\beta^* = 0.35 \pm 0.06$, значения которых согласуются с данными, полученными для мультиферроика $AgFeO_2$ (п. 3.2.2) с той же, что и $CuCrO_2$ слоистой ромбоэдрической структурой типа делафоссита (пр. гр. $R\bar{3}m$).

В **п. 3.3.4** сформулированы краткие итоги раздела 3.3.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы настоящей диссертационной работы.

Основные результаты и выводы

Впервые методами мессбауэровской спектроскопии проведены детальные исследования пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС), а также электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в замещенных мультиферроиках I рода – $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0.05, 0.10, 0.15), и мультиферроиках II рода – $AgFeO_2$ и $CuCrO_2$, в областях температур, включающих температуры магнитных фазовых переходов. В результате получено следующее.

1. Определены температурные области существования различных типов магнитного упорядочения:

- ангармонической ПСМС циклоидного типа и коллинеарного упорядочения для ферритов $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0.05, 0.10, 0.15);
- ангармонической ПСМС циклоидного типа и коллинеарной волны спиновой плотности с гармониками высокого порядка для феррита $AgFeO_2$;
- ангармонической ПСМС геликоидного типа для хромита $CuCrO_2$.

2. Установлен тип магнитной анизотропии:

- "легкая плоскость" для ферритов $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0.05, 0.10, 0.15);
- "легкая ось" для феррита $AgFeO_2$ и хромита $CuCrO_2$, допированного атомами Fe.

3. Установлено, что во всех исследованных мультиферроиках градиент электрического поля на ядрах ^{57}Fe положителен и обусловлен не только локализованными зарядами, но и электрическими дипольными моментами окружающих ионов.

4. Показано, что наблюдаемая в температурной области существования ангармонической неколлинеарной ПСМС анизотропия сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe во всех исследованных мультиферроиках связана не только с дипольным вкладом от локализованных магнитных моментов атомов кристаллической решетки, но и с вкладом от электронов собственного атома железа, возникающего из-за эффектов ковалентности.

5. Для мультиферроиков системы $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ в температурной области существования ангармонической неколлинеарной ПСМС получены значения эффективной константы одноосной магнитной анизотропии. Показано, что, помимо диполь-дипольного и взаимодействия Дзялошинского-Мория, спин-орбитальное взаимодействие атомов Co оказывает сильное влияние на величину и знак константы магнитной анизотропии, причем роль этого взаимодействия растет с увеличением содержания Co.

6. Установлена высокая степень ангармоничности неколлинеарной ПСМС с параметрами ангармонизма $0.48 \leq m \leq 1$ для $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0.05, 0.10, 0.15), $m \cong 0.8$ для $AgFeO_2$ и $m \cong 0.6$ для $CuCrO_2$, а также высокая (вплоть до 7-ой нечетной гармоники) степень ангармоничности коллинеарной волны спиновой плотности для мультиферроика $AgFeO_2$.

7. Показано, что вблизи температур магнитного упорядочения феррита $AgFeO_2$ (14 K ≤ T ≤ ~ 21 K) и хромита $CuCr_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_2$ (22.5 K ≤ T ≤ ~ 25 K) мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe демонстрируют релаксационное поведение,

обусловленное критическими спиновыми флуктуациями, что указывает на возникновение короткодействующих магнитных корреляций.

8. Установлено, что замещение атомов Fe на атомы Co в $BiFeO_3$ приводит к изменению типа магнитной анизотропии с "легкая ось" на "легкая плоскость" и увеличению параметра ангармонизма спиновой волны; при этом увеличение числа атомов Co в ближайшем катионном окружении атома Fe приводит к уменьшению изотропного сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe (на 10 ± 2 кЭ при 5.2 K) и не приводит к заметному изменению анизотропного поля, а также квадрупольного смещения компонент и сдвига мессбауэровского спектра.

9. Для расчета монопольного и дипольного вкладов в тензор градиента электрического поля и в квадрупольное смещение компонент мессбауэровского спектра, а также дипольного вклада в сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn создана программа Lattice.

10. Для удобства хранения, систематизации и первичного анализа результатов мессбауэровского эксперимента на основе системы управления реляционными базами данных © MySQL с использованием интерфейса, написанного на языке © PHP, создана база данных MossExp.

Список литературы

1. Khomskii D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects // Physics. 2009. Vol. 2.

2. Chupis I.E. Progress in studying ferroelectromagnetic crystals // Low Temperature Physics. 2010. Vol. 36. № 6. P. 477.

3. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. 2012. Т. 182. № 6. С. 593.

4. Fetisov Y.K., Srinivasan G. Electric field tuning characteristics of a ferrite-piezoelectric microwave resonator // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. № 14. P. 143503.

5. Звездин А.К., Логгинов А.С., Мешков Г.А., Пятаков А.П., Мультиферроики: перспективные материалы микроэлектроники, спинтроники и сенсорной техники. // Известия РАН, Серия физическая. 2007. Т. 71. № 11. С. 1604.

6. Bibes M., Barthélémy A. Towards a magnetoelectric memory // Nature Mater. 2008. Vol. 7. № 6. P. 425.

7. Catalan G., Scott J.F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite // Adv. Mater. 2009. Vol. 21. № 24. P. 2463.

8. Matsnev M.E., Rusakov V.S. Study of spatial spin-modulated structures by Mössbauer spectroscopy using SpectrRelax. // AIP Conference Proceedings 1622, 40-49 (2014).

9. Park J., Le M.D., Jeong J., Lee S. Structure and spin dynamics of multiferroic $BiFeO_3$ // J. Phys.: Condens. Matter. 2014. Vol. 26. № 43. P. 433202.

10. Rusakov V., Pokatilov V., Sigov A., Matsnev M., Pyatakov A. Temperature Mössbauer study of the spatial spin-modulated structure in the multiferroic $BiFeO_3$ // EPJ Web Conf. 2018. Vol. 185. P. 07010.

11. Terada N., Khalyavin D.D., Manuel P., Tsujimoto Y., Knight K., Radaelli P.G., Suzuki H.S., Kitazawa H. Spiral-Spin-Driven Ferroelectricity in a Multiferroic Delafossite $AgFeO_2$ // Phys. Rev. Lett. 2012. Vol. 109. № 9. 097203.

Публикации автора по теме диссертации

Список научных статей, опубликованных в журналах, индексируемых в международных базах Scopus, Web of Science и RSCI

А1. Русаков В.С., Пресняков И.А., Соболев А.В., Гапочка А.М., Мацнев М.Е., Белик А.А. Пространственно-модулированная магнитная структура $AgFeO_2$: мессбауэровское исследование на ядрах ^{57}Fe. // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 98. Вып. 9. Стр. 613-619. DOI: 10.7868/S0370274X13210066.

Rusakov V.S., Presnyakov I.A., Sobolev A.V., Gapochka A.M., Matsnev M.E., Belik A.A. Spatially Modulated Magnetic Structure of $AgFeO_2$: Mossbauer Study on ^{57}Fe Nuclei. // ISSN 0021_3640, JETP Letters. 2013. Vol. 98, № 9, P. 544–550. DOI: 10.1134/S0021364013220098. WoS (2020): Q3, IF 1.532. SCOPUS: Q2, SJR 0.795. Вклад автора: 0.6.

А2. Presniakov I., Rusakov V., Sobolev A., Gapochka A., Matsnev M., Belik A.A. ^{57}Fe Mössbauer study of new multiferroic $AgFeO_2$. // Hyperfine Interactions. 2014. Vol. 226, №. 1-3, P. 41-50. DOI: 10.1007/s10751-013-0948-9. WoS (2020): Q4, IF 0.209. SCOPUS: Q3, SJR 0.313. Вклад автора: 0.6.

А3. Русаков В.С., Пресняков И.А., Гапочка А.М., Соболев А.В., Мацнев М.Е., Лекина Ю.О. Сверхтонкие взаимодействия примесных ядер ^{57}Fe в мультиферроике $CuCrO_2$. // Изв. РАН. Серия физическая. 2015. Т. 79, № 8, С. 1091-1096. DOI: 10.7868/S0367676515080281.

Rusakov V.S., Presnyakov I.A., Gapochka A.M., Sobolev A.V., Matsnev M.E., Lekina Yu.O. Hyperfine Interactions of ^{57}Fe Impurity Nuclei in Multiferroic $CuCrO_2$. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. 2015. Vol. 79, №. 8, P. 971–975. DOI: 10.3103/S1062873815080249. SCOPUS: Q3, SJR 0.237. Вклад автора: 0.6.

А4. Sobolev A.V., Rusakov V.S., Moskvin A.S., Gapochka A.M., Belik A.A., Glazkova I.S., Demazeau G., Presniakov I.A. ^{57}Fe Mössbauer study of unusual magnetic structure of multiferroic 3R-$AgFeO_2$. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2017. Vol. 29. № 27. С. 275803. DOI: 10.1088/1361-648X/aa70ae. WoS (2020): Q3, IF 2.333. SCOPUS: Q1, SJR 0.875. Вклад автора: 0.5.

А5. Sobolev A.V., Rusakov V.S., Gapochka A.M., Glazkova I.S., Gubaidulina T.V. Matsnev M.E., Belik A.A., Presniakov I.A. ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study of cycloidal spin arrangements and magnetic transitions in $BiFe_{1-x}Co_xO_3$. // Phys. Rev. B. 2020. Т. 101. С. 22440. DOI: 10.1103/PhysRevB.101.224409. WoS (2020): Q2, IF 4.036. SCOPUS: Q1, SJR 1.780. Вклад автора: 0.5.

Государственные регистрации программ и баз данных

Б1. Русаков В.С., Гапочка А.М. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ (Lattice) № 2016661909 от 25 октября 2016 г.

Б2. Гапочка А.М., Русаков В.С. Свидетельство о государственной регистрации базы данных (MossExp) № 2021620961 от 14 мая 2021 г.

Тезисы докладов на конференциях

В1. Sobolev A.V., Rusakov V.S., Gapochka A.M., Presniakov I.A., Demazeau G., Glazkova Ya.S., Usvaliev A.G., Volkova O.V., Vasiliev A.N. Electric and magnetic hyperfine interactions of ^{57}Fe atoms in $FeVO_4$, $AgFeO_2$ и $CuFe_{1-x}Al_xO_2$ multiferroics. XII Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». Суздаль, 6-10 октября 2012. Сборник материалов. С. 56 (2012).

B2. Presniakov I., Rusakov V., Gapochka A., Sobolev A. and Matsnev M. ^{57}Fe Mössbauer study of new multiferroic $AgFeO_2$. // International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect. Opatija, Croatia. Book of abstracts. P. 45 (2013).

B3. Presniakov I.A., Rusakov V.S., Sobolev A.V, Gapochka A.M., Matsnev M.E., Belik A.V., Glazkova Ia.S., Lekina Yu.V. Mössbauer study of the local magnetic structure in $AgFeO_2$. // The conference Mössbauer Spectroscopy in Materials Science. Hlohovec, Czech Republic. Book of Abstracts with Programme. P. 88 (2014).

B4. Presniakov I.A., Rusakov V.S., Sobolev A.V., Gapochka A.M., Matsnev M.E., Belik A.V., Glazkova Ia.S., Lekina Yu.V. Comparative 57Fe Mössbauer study of triangular-lattice ferrites $AgFeO_2$ and $CuFeO_2$. // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), Moscow. Book of Abstracts. P. 260 (2014).

B5. Rusakov V.S., Presniakov I.A., Gapochka A.M., Sobolev A.V., Matsnev M.E., Lekina Yu.O. Hyperfine interactions of ^{57}Fe atoms in multiferroic $CuCrO_2$. // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), Moscow. Book of Abstracts. P. 849 (2014).

B6. Русаков В.С., Пресняков И.А., Гапочка А.М., Соболев А.В., Мацнев М.Е., Лекина Ю.О. Мессбауэровские исследования мультиферроика $CuCrO_2$ на зондовых атомах ^{57}Fe. // XIII Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». Суздаль, Россия. Сборник материалов. С. 25 (2014).

B7. Соболев А.В., Пресняков И.А., Русаков В.С., Белик А.А., Глазкова Я.С., Мацнев М.Е., Гапочка А.М., Губайдулина Т.В., Горчаков Д.Е., Лёкина Ю.О. Мессбауэровское исследование оксидных систем, проявляющих мультиферроидные свойства. // XIII Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». Суздаль, Россия. Сборник материалов. С. 101 (2014).

B8. Sobolev A.V., Presniakov I.A., Rusakov V.S., Belik A.A., Glazkova Ia.S., Matsnev M.E., Gapochka A.M., Gubaidulina T.V., Gorchakov D.S., and Lekina Yu.O. Mössbauer spectroscopy of spin-frustrated magnetic systems: Unusual magnetism, magnetoelectric interactions, charge and orbital ordering. In International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect ICAME Hamburg, Germany. Book of Abstracts. P. 81 (2015).

B9. Русаков В.С., Гапочка А.М., Пресняков И.А., Соболев А.В., Белик А.А., Глазкова Я.С. Мессбауэровские исследования мультиферроика $BiFe_{0.95}Co_{0.05}O_3$. // XV Международная конференция "Мессбауэровская спектроскопия и ее применения", Сочи, Россия. С. 45 (2018).

B10. Гапочка А.М., Соболев А.В., Русаков В.С., Глазкова Я.С., Губайдулина Т.В., Мацнев М.Е., Белик А.А., Пресняков И.А. Мессбауэровские исследования на ядрах ^{57}Fe магнитной структуры и сверхтонких взаимодействий в мультиферроиках $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0.05, 0.1, 0.15). // XXIV Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (HMMM- 2021). Москва. Россия. Сборник трудов. С. 8-21. (2021).

B11. Sobolev A.V., Rusakov V.S., Gapochka A.M., Glazkova I.S., Gubaidulina T. V. Matsnev M. E., Belik A.A., Presniakov I.A. Cycloidal magnetic structure of $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0.05, 0.1, 0.15) studied by .^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. // International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2021). Brasov, Romania. Book of Abstracts. P. 126 (2021).