

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА»
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ИМ. А.В. ШУБНИКОВА РАН

На правах рукописи

СНЕГИРЁВ НИКИТА ИГОРЕВИЧ

СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ЯДЕРНЫЙ ГАММА-РЕЗОНАНС
В МОНОКРИСТАЛЛАХ НА ОСНОВЕ БОРАТА ЖЕЛЕЗА FeBO_3

Специальность 1.3.20. – кристаллография, физика кристаллов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,

профессор Любутин Игорь Савельевич

Москва – 2023

Оглавление

Введение	6
Глава 1. Литературный обзор	15
1.1 Кристаллическая структура и основные физические свойства бората железа FeVO_3	15
1.2 Методы выращивания кристаллов бората железа	19
1.3 Сведения о структурной стабильности кристаллов бората железа при воздействии высоких температур	24
1.4 Твердые растворы замещения и внедрения на основе FeVO_3	26
1.5 Предыдущие исследования FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ методом мёссбауэровской спектроскопии	29
1.6 Применение кристаллов бората железа для монохроматизации синхротронного излучения	32
Выводы из литературного обзора	36
Глава 2. Экспериментальная часть	38
2.1 Оборудование для выращивания и высокотемпературной обработки монокристаллов	39
2.2 Метод мессбауэровской спектроскопии	41
2.2.1 Краткие сведения о природе эффекта Мёссбауэра	41
2.2.2 Аппаратурное оформление метода мёссбауэровской спектроскопии	45
2.3 Рентгеновская дифракция высокого разрешения и рентгеновская топографии	49
2.4 Оптическая и электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ	55

2.5 Рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный и рентгеноструктурный анализ.	56
2.6 Измерения намагниченности.	57
Глава 3. Выращивание и первичная характеристика монокристаллов на основе бората железа.	58
3.1 Синтез и структурная стабильность монокристаллов	58
3.1.1 Выращивание кристаллов FeVO_3 и $^{57}\text{FeVO}_3$, и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$	58
3.1.2 Первичная характеристика образцов.	61
3.2 Структурная стабильность кристаллов FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$	62
3.2.1 Структурные фазовые превращения в борате железа при высокотемпературном отжиге	62
3.2.2 Влияние допирования галлием на структурную стабильность кристаллов FeVO_3	65
3.2.3 Влияние химической среды отжига на структурную стабильность кристаллов FeVO_3	69
Краткие выводы по главе 3.	74
Глава 4. Кристаллическая структура FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$.	76
4.1. Рентгеноструктурный анализ кристаллов FeVO_3 в диапазоне температур 293 – 403 К	76
4.2 Влияние допирования галлием на кристаллическую структуру бората железа.	80
4.3 Влияние магнитоупругих взаимодействий на температурную зависимость параметров кристаллической структуры FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$	83

Краткие выводы по Главе 4.	86
Глава 5. Структурное совершенство кристаллов на основе бората железа.	87
5.1 Аттестация кристалла FeVO_3 в условиях эксперимента на специализированной синхротронной станции.	87
5.1 Влияние допирования галлием на степень совершенства кристаллической структуры бората железа	88
5.3 Влияние магнитострикционных деформаций на степень совершенства кристаллической структуры бората железа	95
Краткие выводы по Главе 5.	105
Глава 6. Магнитные и резонансные свойства кристаллов FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$.	106
6.1 Магнитные свойства монокристаллов на основе бората железа по данным измерений намагниченности	106
6.2 Особенности сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров кристаллов FeVO_3 в широком диапазоне температур.	111
6.3 Влияние магнитной доменной структуры на поляризационные эффекты в мессбауэровских спектрах бората железа FeVO_3	121
6.4. Мессбауэровские исследования монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ и параметры сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe	129
6.5 Температуры магнитного упорядочения в твердых растворах $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ по данным измерения намагниченности и мессбауэровской спектроскопии	134
Краткие выводы по Главе 6.	136

Основные результаты и выводы	138
Благодарности	141
Публикации по теме диссертации	142
Список цитируемой литературы	153
Приложение 1	170
Приложение 2	172
Приложение 3	175

Введение

В традиционном методе мессбауэровской спектроскопии в качестве источников гамма-излучения используются радиоактивные элементы. Существенным недостатком этого метода является низкая эффективность работы радиоактивного источника. Из-за сферической симметрии излучения такого источника на исследуемый образец попадает лишь малая его часть. Это приводит к необходимости длительных измерений для набора нужной статистики в спектре, что сказывается на качестве получаемых результатов. Наиболее оптимальным и эффективным способом исключения этого недостатка является использование вместо стандартного ядерного источника гамма-квантов высокоинтенсивного синхротронного излучения, которое можно сфокусировать в пятно микронных размеров. Однако при этом возникает проблема, состоящая в необходимости выделения из «белого» синхротронного излучения энергетического интервала, соответствующего мессбауэровскому резонансу.

Для наиболее востребованного мессбауэровского изотопа железа ^{57}Fe было предложено в качестве идеального монохроматора использовать монокристаллы бората железа FeBO_3 , которые обладают оптимальными для решения такой задачи параметрами ядерно-резонансной дифракции.

Однако, к структурному совершенству монокристаллических образцов в этом случае предъявляются чрезвычайно высокие требования. Важным оказывается учет магнитострикционных деформаций, которые могут приводить к искажению кристаллической структуры.

Кроме того, для получения одиночной линии излучения, соответствующей мессбауэровскому резонансу, необходимо нагревать кристалл до температуры магнитного фазового перехода (около 348 К). В этой связи необходимы детальные исследования кристаллической структуры FeBO_3 в температурном диапазоне выше и ниже точки Нееля.

Несмотря на большой интерес к борату железа, как к монохроматору синхротронного излучения в схеме мессбауэровского резонанса, прецизионных экспериментальных исследований сверхтонких взаимодействий в мессбауэровских спектрах монокристалла FeVO_3 не проводилось.

Для применения кристаллов бората железа в синхротронных технологиях также чрезвычайно важным является изучение влияния магнитной доменной структуры на характер теплового расширения кристалла, а также на особенности поляризационных эффектов в мессбауэровских спектрах FeVO_3 .

Кроме того, известно, что при воздействии высоких температур в кристаллах возможны фазовые трансформации. Поэтому важным является определение температурных пределов, при которых борат железа является структурно стабильным. Также, высокотемпературный отжиг в различных газовых средах представляет и самостоятельный научный интерес как метод трансформации кристаллических фаз.

Весьма перспективным представляется использование изоструктурных борату железа твёрдых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$, в которых часть атомов железа замещается ионами галлия. Тогда вместо того, чтобы нагревать кристалл-монохроматор до точки Нееля, значение T_N можно управляемо понижать путем изменения концентрации диамагнитной примеси Ga. Для практического приложения таких кристаллов необходимо изучить эволюцию структурных, магнитных и резонансных свойств бората железа при допировании галлием. В этом случае важно определить влияние диамагнитного разбавления на атомную структуру, параметры дифракционных отражений, степень кристаллического качества и температурную стабильность образцов.

Цели и задачи работы

В связи с изложенным выше, **целями** работы являются следующие направления:

- Получить экспериментальные образцы монокристаллов FeVO_3 и $^{57}\text{FeVO}_3$ высокого структурного совершенства, а также кристаллов твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ с управляемыми и заданными магнитными параметрами, установить механизмы фазовых и структурных трансформаций в этих кристаллах при воздействии высоких температур и различных газовых сред.
- Экспериментально исследовать атомную структуру, изучить магнитные свойства и параметры дифракционных отражений кристаллов FeVO_3 ; определить параметры магнитного и электрического сверхтонкого взаимодействия и изучить особенности поведения этих параметров вблизи температуры магнитного фазового перехода.
- Установить влияние допирования галлием кристаллов бората железа на кристаллическую структуру, магнитные и резонансные свойства этих кристаллов; сделать выводы о возможности применения кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ в ядерно-резонансных синхротронных экспериментах.

Для достижения целей диссертационного исследования были поставлены следующие **задачи**:

- Вырастить монокристаллы FeVO_3 и $^{57}\text{FeVO}_3$ и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$, аттестовать их с помощью рентгеновских и электронно-микроскопических методов.
- Определить температурные диапазоны структурной стабильности кристаллов FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$, изучить фазовый состав образцов, подвергнутых воздействию высоких температур в различных химических (газовых) средах.

- Изучить кристаллическую структуру FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) в широком диапазоне температур, включая область магнитного фазового перехода.
- Определить влияние магнитоупругих взаимодействий на качество кристаллов, параметры дифракционных отражений и характер теплового расширения.
- Изучить магнитные свойства и параметры дифракционных отражений кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ и определить составы твердых растворов, перспективные для практического применения.
- Провести прецизионные экспериментальные исследования температурной зависимости мессбауэровских спектров монокристаллов FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$, определить параметры сверхтонкого взаимодействия в широком диапазоне температур; изучить влияние магнитной доменной структуры на поляризационные эффекты в мессбауэровских спектрах борате железа

Научная новизна

- Определены диапазоны структурной стабильности и изучена трансформация фаз в кристаллах FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ при воздействии высоких температур в различных химических средах. Установлено, что характер трансформаций существенно различен для «чистых» фаз (FeVO_3 , GaVO_3) и для кристаллов смешанного состава.
- Установлено, что изоморфное замещение железа на галлий в кристалле FeVO_3 приводит к некоторому понижению степени структурного совершенства твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ по сравнению с кристаллами «чистых» фаз FeVO_3 и GaVO_3 . В то же время, в каждом из кристаллов разных составов существуют сравнительно большие области, свободные от дефектов и напряжений, которые можно использовать в синхротронных экспериментах.
- Показано, что наличие в кристалле FeVO_3 магнитоупругих взаимодействий приводит к уширению рентгеновских кривых дифракционного

отражения, расщеплению рефлексов, соответствующих узлам обратной решетки кристалла и к различному характеру теплового расширения выше и ниже точки магнитного перехода.

- Из экспериментальных мессбауэровских спектров и их модельной обработки определены прецизионные значения параметров сверхтонкого взаимодействия монокристаллов бората железа FeVO_3 в широком диапазоне температур, включая область магнитного фазового перехода.

- Изучено влияние магнитной доменной структуры на поляризационные эффекты в мессбауэровских спектрах FeVO_3 .

- По данным рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии вычислены характеристические температуры Дебая для катионов в структуре бората железа.

- Показано, что даже небольшая концентрация диамагнитной «примеси» галлия существенно влияет на кристаллическую структуру и магнитные свойства монокристаллов FeVO_3 . В частности, кристаллы $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ отличаются повышенной антиферромагнитной восприимчивостью.

- Введение галлия в структуру FeVO_3 ведет к существенному изменению сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe , что выражается в появлении дополнительных компонент и сложной температурной зависимости мессбауэровских спектров монокристалла $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$.

Практическая значимость

В последнее время установлено, что кристаллы на основе бората железа могут найти уникальное применение в синхротронных технологиях четвертого поколения. Интерес к ним уже проявляют синхротронные центры России, Франции, Германии, Японии и США. Наиболее важное требование к подобным монокристаллическим образцам – их высокое структурное совершенство.

В рамках данной работы были синтезированы высокосовершенные кристаллы FeVO_3 , обогащенные по изотопу ^{57}Fe , которые могут применяться в качестве монокроматоров синхротронного излучения.

Определены прецизионные значения параметров кристаллической структуры и сверхтонкой структуры в мёссбауэровских спектрах кристаллов FeVO_3 , в то числе, в области температуры магнитного фазового перехода. Определено влияние магнитной доменной структуры на форму и интенсивности резонансных линий в борате железа. Полученные результаты будут важны для настройки чистой ядерной дифракции синхротронного излучения на кристаллах FeVO_3 и при формировании одиночной резонансной линии в синхротронных методиках, основанных на ядерном резонансе.

Обнаружены эффекты влияния магнитострикционных деформаций на степень структурного совершенства кристаллов, параметры дифракционных отражений и характер теплового расширения. Учет этих эффектов будет важен для применения кристаллов FeVO_3 в новых высокотехнологичных отраслях. Показано, что за счет приложения внешнего магнитного поля к кристаллу бората железа можно осуществлять модуляцию интенсивности и ширины рентгеновского пучка, отраженного от кристалла, путем управления магнитной доменной структурой.

Определены перспективные с точки зрения практических приложений составы твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$. Это, в частности, кристаллы с точкой магнитного перехода вблизи комнатной температуры. Несмотря на то, что диамагнитное «разбавление» кристаллов приводит к некоторому понижению степени их структурного совершенства и появлению сложной структуры в их мёссбауэровских спектрах, преимущества, обусловленные пониженным значением точки Нееля, дают надежду на практическое использование кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ при проведении ядерно-резонансных синхротронных экспериментов. Кроме того, образцы с температурой Нееля около 42°C могут быть интересны для биомедицинских применений в качестве

сверхчувствительного датчика температуры и для проведения локальной лечебной гипертермии.

Защищаемые положения

- Механизм фазовых и структурных трансформаций в кристаллах на основе борате железа при воздействии высоких температур в различных химических средах.
- Прецизионные значения параметров сверхтонкой структуры в мёссбауэровских спектрах бората железа в приближении комбинированного магнитного дипольного и электрического квадрупольного взаимодействия.
- Эффект влияния магнитоупругих взаимодействий на степень совершенства кристаллов FeVO_3 , параметры дифракционных отражений и характер теплового расширения.
- Поляризационные эффекты в мёссбауэровских спектрах бората железа FeVO_3 и их связь с магнитной доменной структурой.
- Эффекты влияния допирования галлием кристаллов FeVO_3 на кристаллическую структуру, параметры дифракционных отражений и магнитные свойства.
- Механизм формирования сверхтонкой структуры в мёссбауэровских спектрах кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$.

Личный вклад автора

В основу диссертации легли результаты исследований, проведенных автором в 2017-2023 годах в Институте кристаллографии им. А.В Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Эксперименты по выращиванию монокристаллов на основе боратов железа проводились автором в составе научной группы Лаборатории роста кристаллов ФГАУО ВО «КФУ им. В.И. Вернадского» в 2015-2020 годах.

Личный вклад автора состоит в подборе экспериментальных методик и разработке стратегии исследования, проведении работ по выращиванию кристаллов (в составе научной группы), разработке экспериментальной установки и выполнении экспериментов по отжигу образцов, аттестации кристаллов с помощью рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа, участию в экспериментах по высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии, проведении мёссбауэровских исследований и компьютерной обработке результатов, анализе и обобщению всех данных, подготовке и написанию научных статей и отчетов, в участии в конференциях с докладами.

Апробация работы

Отдельные части настоящей работы были представлены в качестве устных и стендовых докладов в рамках международных и национальных конференций, школ, семинаров и симпозиумов:

- VIII Евроазиатский симпозиум «Тенденции в магнетизме» (EASTMAG - 2022), Казань, 22 – 26 августа 2022 г.
- IV Международная балтийская конференция по магнетизму (IVCM – 2021), Калининград, 29 августа – 2 сентября 2021 г.
- XV и XVI Международная конференция «Мёссбауэровская спектроскопия и ее применения», Сочи, 10 – 16 сентября 2018 г. и Екатеринбург, 4 – 9 сентября 2022 г.
- Международная конференция «Функциональные материалы» (ICFM – 21), Алушта, 4 – 8 ноября 2021 г.
- XXII Международная молодежная научная Школа "Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применение", Казань, 22 – 26 августа 2022 г.
- XXIV, XXV, XXVI, XXVIII, XXXIV, XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, 1- 14 апреля 2017 г., 9 -13 апреля 2018 г., 8 – 12 апреля 2019 г., 12 – 23 апреля 2021 г., 11 – 22 апреля 2022 г., 10 – 21 апреля 2023 г.

- XVI и XVII курчатовская междисциплинарная молодёжная научная школа, Москва, 2 – 5 декабря 2019 г. и 20-23 марта 2023 г.
- IV, V, VI Междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", Москва, 27 – 30 ноября 2018 г., 30 октября – 5 ноября 2019 г., 23 – 26 ноября 2020 г.
- XVII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–17), Екатеринбург, 15 – 22 ноября 2016 г.
- XVII, XVIII и XIX Международная конференция «Электромеханика, электротехнологии, электротехнические материалы и компоненты», Алушта, 24-27 сентября 2018 г., 20-25 сентября 2020 г., 27 сентября – 1 октября 2022 г.
- XXV Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Прага, Чехия, 14 – 22 августа 2021 г. (онлайн доклад)
- XXIV Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ- 2021), Москва, 1 – 8 июля 2021 г. (онлайн доклад)
- LXIII Всероссийская научная конференция МФТИ, Москва, 23 – 29 ноября 2020 г. (онлайн – доклад)
- International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME – 2021), Брасов, Румыния, 5 – 10 сентября 2021 г. (онлайн – доклад)

Результаты работы отмечены 13 дипломами и грамотами за лучший доклад, Первой и Второй премиями на молодежных конкурсах научных работ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, удостоены Премии Государственного совета Республики Крым «За научные достижения в сфере приоритетных направлений развития Республики Крым»; поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (№№ 19-29-12016, 18-32-00210, 17-42-92015), Советом по грантам Президента Российской Федерации (№ 4171.2022.1).

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Кристаллическая структура и основные физические свойства бората железа FeVO_3

Несмотря на то, что кристалл бората железа FeVO_3 был синтезирован впервые еще в 1963 году, интерес к исследованию его свойств, а также дальнейшему совершенствованию методов его выращивания не угасает [1–4].

Борат железа, FeVO_3 представляет собой кристалл, являющийся «прозрачным магнетиком» – материалом, сочетающим магнитное упорядочение при комнатной температуре и высокую прозрачность в видимом диапазоне [5; 6]. Исследовательский интерес к этому кристаллу обусловлен уникальным сочетанием магнитных, магнитоакустических, магнитооптических, резонансных и других свойств этого материала [7–9]. В этой связи кристаллы FeVO_3 являются важным модельным объектом для исследований в области физики твердого тела и магнетизма [1].

Ранее кристаллическая структура FeVO_3 была уточнена при комнатной температуре для монокристалла FeVO_3 , выращенного методом из газовой фазы [10]. Она описывается пространственной группой $R\bar{3}c$ ($Z = 6$) с параметрами элементарной ячейки (в гексагональной установке) $a = 4,626(1) \text{ \AA}$, $b = 14,493(6) \text{ \AA}$, $V = 268,6 \text{ \AA}^3$. Борат железа изоструктурен минералу кальцита CaCO_3 .

Расчетная рентгеновская плотность составила $4,27 \text{ г/см}^3$ (экспериментальная плотность, полученная с использованием пикнометра, составляет $4,28(3) \text{ г/см}^3$). Также в работе [10] были рассчитаны длины основных атомных связей и угловые соотношения в структуре кристалла.

В кристаллической структуре атомы железа образуют с ближайшим кислородным окружением октаэдр FeO_6 . Элементарная ячейка состоит из слоев таких октаэдров, которые вдоль оси третьего порядка чередуются с треугольниками VO_3 (см. рисунок 1.1). Расстояние между слоями VO_3 составляет $c/6$. Треугольники VO_3 одинаково ориентированы в пределах одного

слоя (относительно плоскости ab , см. рисунок 1.1), а в соседних слоях имеют противоположную ориентацию.

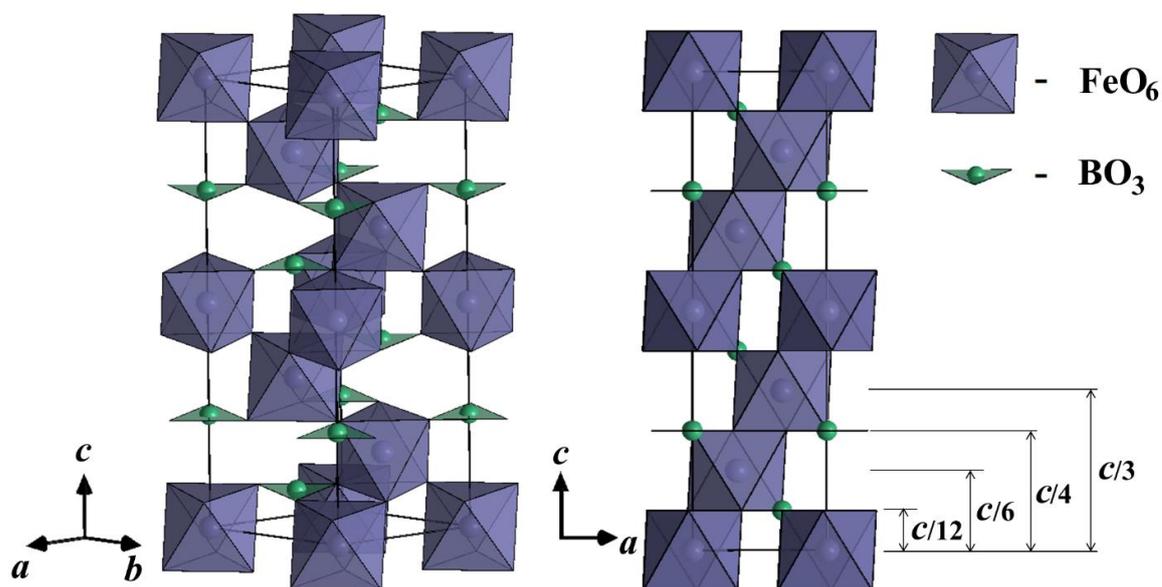


Рисунок 1.1. Кристаллическая структура бората железа FeBO₃

С точки зрения магнитной структуры, борат железа является антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом и магнитной анизотропией типа легкая плоскость [11; 12]. Спины атомов железа расположены в слоях, параллельных базисной плоскости кристалла, и упорядочены антиферромагнитно. Однако, ввиду антисимметричного суперобменного взаимодействия (эффект Дзялошинского – Мории [13]), магнитные подрешетки слегка скошены, что создает слабый результирующий магнитный момент [1; 14]. Наличие этого момента обуславливает процессы перемагничивания в кристаллах бората железа. Точка Нееля составляет $T_N = 348,3$ К [11].

Знак константы взаимодействия Дзялошинского - Мория в борате железа является отрицательным [15; 16]. Расчетный угол скоса магнитных моментов составляет $0,8^\circ$ [17], а измеренный экспериментально – $0,9^\circ$ [2]. Величина магнитного момента на атомах железа, по данным нейтронографии и

ab-initio расчетов, составляет $4.7\mu_B$ [11; 18]. Значение подрешеточной намагниченности при 0 К составляет 520 Гс [14].

Борат железа по своей кристаллической и магнитной структуре весьма схож с гематитом $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [19]. Атомная структура гематита также описывается пространственной группой $R\bar{3}c$, однако, если в FeVO_3 атомы железа располагаются вдоль оси третьего порядка через 3 кислородных слоя, то в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ атомы железа располагаются через один или два кислородных слоя [20; 21]. Как и борат железа, гематит имеет антиферромагнитный тип упорядочения магнитных моментов атомов Fe [22]. В отличие от бората железа, в гематите существует точка Морины, при которой происходит спонтанная спиновая переориентация [23].

В кристаллах FeVO_3 существует магнитная доменная структура [24–26]. Доменные слои параллельны базисной плоскости (см. рисунок 1.2) кристалла и разделены блоховскими доменными границами, ортогональными этой плоскости, а величина спонтанной намагниченности не превышает 100 Э [14; 27; 28].



Рисунок 1.2. Магнитная доменная структура на базисной плоскости монокристалла бората железа, визуализированная с помощью магнитооптического эффекта Фарадея (из работы [14]).

В последние годы на кристаллах FeVO_3 изучены явления поверхностного магнетизма [29–32], магнитного двупреломления звука [33]; магнитоакустические явления, индуцированные фемтосекундными лазерными

импульсами [34; 35]. При воздействии высокого давления в борате железа обнаружен переход диэлектрик-металл, с резким изменением магнитных свойств и кристаллической структуры [36–38]. С ростом давления до 50 ГПа температура Нееля увеличивается почти в два раза (до ≈ 600 К), а затем происходят коллапс магнитного момента, связанный с переходом ионов Fe^{3+} из высокоспинового в низкоспиновое состояние. Это сопровождается структурным фазовым переходом со скачкообразным уменьшением объема элементарной ячейки [39–41].

Определенный интерес представляют наноккомпозитные материалы на основе FeVO_3 . Недавно была синтезирована тонкая магнитная пленка FeVO_3 на изоструктурной диамагнитной подложке GaVO_3 [42]. По данным магниторезонансных исследований определено поле Дзялошинского и изотропная энергетическая щель низкочастотной моды АФМР [43]. Тонкая пленка интересна, в частности, для детального изучения поверхностных магнитных свойств в борате железа, которые существенно отличаются от объемных. Показано, что поверхностный магнетизм проявляется в существовании очень большой магнитной анизотропии на поверхности кристалла [42; 44].

Открываются многообещающие перспективы применения монокристаллов бората железа в технических устройствах. В частности, установлено, что введение бората железа в состав электролита литий-ионных аккумуляторов приводит к существенному улучшению их характеристик [45; 46].

В ряде теоретических работ показано, что монокристаллы и наноразмерные порошки FeVO_3 могут быть использованы в качестве высокоэффективных оптических элементов [6; 47; 48]. Кроме того, в этих кристаллах обнаружены эффекты влияния магнитной подсистемы на амплитуду и фазу продольного звука [49]. Это позволяет применять кристаллы FeVO_3 в магнитоакустических преобразователях.

Из-за малой величины ферромагнитного момента и слабой магнитной анизотропии в базисной плоскости в кристаллах FeVO_3 существенным образом проявляются эффекты поверхностного магнетизма, связанные с существованием особой поверхностной магнитной анизотропии [44; 50]. В этой связи поверхность изометричных кристаллов бората железа может рассматриваться в качестве элемента магнитной памяти нового поколения.

Особый интерес представляет использование высокосовершенных кристаллов, в которых железо обогащено мессбауэровским изотопом $^{57}\text{FeVO}_3$, в качестве идеальных монокроматоров для выделения из «белого» синхротронного излучения интервала с энергией, соответствующей мессбауэровскому резонансу [51–53]. Это связано с тем, что борат железа обладает оптимальными для решения такой задачи параметрами ядерно-резонансной дифракции [54–57].

Можно сделать вывод, что борат железа является весьма «наукоемким» модельным материалом, на котором получены интересные и важные фундаментальные результаты. Дальнейшее совершенствование методик синтеза этого кристалла, а также исследование его структуры и свойств важно с точки зрения применения FeVO_3 в новых высокотехнологичных отраслях.

1.2 Методы выращивания кристаллов бората железа

Кристалл бората железа может быть синтезирован двумя основными способами: из раствора в высокотемпературном расплаве и из газовой фазы [14]. Первый способ используется для синтеза совершенных пластинчатых кристаллов. Второй способ применяется для получения объемных (изометричных) кристаллов.

Пластинчатые монокристаллы бората железа ранее синтезировались группами из Крымского университета (г. Симферополь) [58], Института физики СО РАН (г. Красноярск) [59], Физико-технического института РАН (г. Санкт-

Петербург) [60], центра SPring-8 (г. Хёго, Япония) [61], Института физики Чехословацкой академии наук (г. Прага, Чехия) [62].

Общим для всех перечисленных выше работ является использование многокомпонентных систем $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--PbO--PbF}_2$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--Bi}_2\text{O}_3$. Оксид железа Fe_2O_3 является кристаллообразующим компонентом, оксид висмута Bi_2O_3 или сочетание окиси свинца PbO и фтористого свинца PbF_2 являются растворителями, а оксид бора V_2O_5 выступает и в качестве компонента, образующего кристалл, и в качестве растворителя.

Основной особенностью данного метода является использование расплава – растворителя, который позволяет переводить кристаллообразующее вещество в жидкое состояние при температуре более низкой, чем его точка плавления [63]. Таким образом, кристаллизация из раствора в высокотемпературном расплаве сочетает достоинства растворных и расплавных методов [64–66].

Можно выделить две основные разновидности кристаллизаций из раствора в высокотемпературном расплаве:

- Спонтанная кристаллизация путем понижения температуры. В этом случае раствор-расплав, в отличие от синтезированных кристаллов, должен хорошо растворяться в растворителях; либо выращенные кристаллы должны быть отделены от раствор-расплава до полного его затвердевания.
- Кристаллизация из раствор-расплавов на затравку. В этом случае в раствор-расплав помещается затравочный кристалл, который разрастается в процессе снижения температуры. Затравочный кристалл может быть получен с помощью спонтанной кристаллизации.

Отдельно следует упомянуть работы группы из Института физики Чехословацкой Академии наук, в рамках которых синтезировались высокосоввершенные монокристаллы $^{57}\text{FeBO}_3$, обогащенные по мёссбауэровскому изотопу ^{57}Fe . Эти кристаллы были использованы для

проведения ядерно-резонансных синхротронных экспериментов (ESRF, Гренобль, Франция). Авторами была предложена оригинальная методика, при которой тщательно просушенная шихта мелкими порциями наплавлялась в платиновый тигель, на который затем последовательно были надеты платиновые сетка и тигель-крышка (см. схему на рисунке 1.3). Закрытый тигель с раствор-расплавом помещался в контейнер и затем - в безградиентную зону лабораторной шахтной печи, которая имеет возможность плавного поворота вокруг горизонтальной оси. Такая конструкция печи позволяет отделить синтезированные образцы от раствор-расплава до его отвердевания.

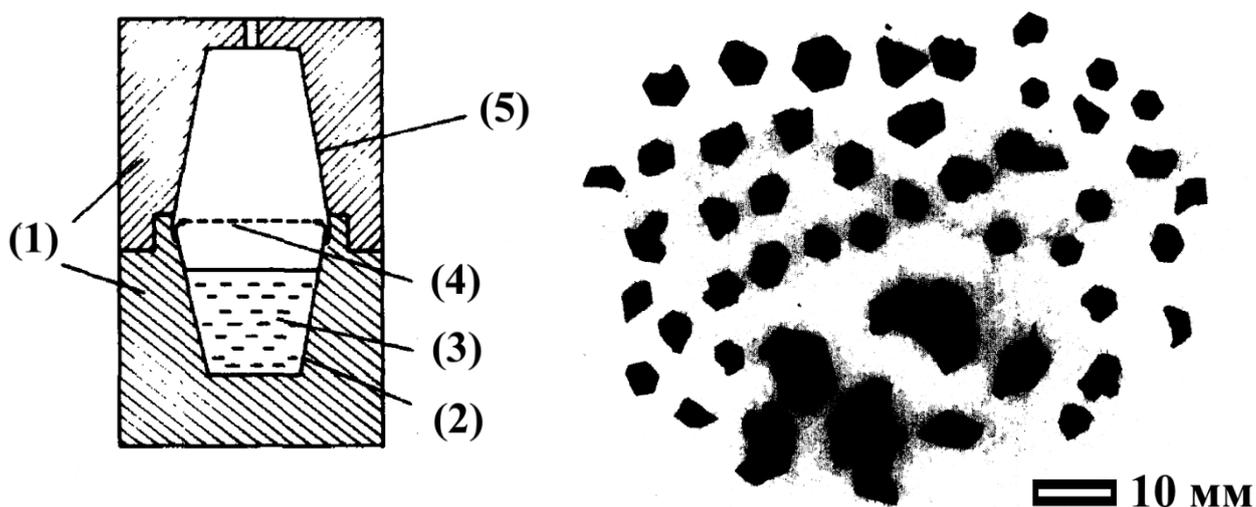


Рисунок 1.3. Из работы [62]. Слева – упаковка тиглей для кристаллизации, (1) – контейнер, (2) – платиновый тигель №1, (3) - кристаллизационный расплав, (4) – сетка, (5) - платиновый тигель № 2.

Справа – примеры синтезированных кристаллов.

В результате такой кристаллизации авторам [62] удавалось синтезировать монокристаллы $^{57}\text{FeVO}_3$ в виде пластин с диаметром более 3 мм (см. рисунок 1.3). В то же время отмечалось, что в ряде кристаллизаций обнаруживались единичные кристаллы FeVO_3 с большим содержанием побочной кристаллической фазы ортобората Fe_3VO_6 [67]. Кроме того, в работе был предложен способ химической экстракции дорогостоящего изотопа ^{57}Fe из слитого кристаллизационного расплава. Судя по отсутствию публикаций

начиная с 1991 г., данная научная группа больше не занимается ростом кристаллов бората железа.

Отметим, что группой из Института физики СО РАН методом из раствора в высокотемпературном расплаве синтезируются также монокристаллы тригональных боратов с развитым небазисными гранями [68].

Второй основной способ – метод синтеза из газовой фазы [69; 70] - предусматривает помещение в кварцевую ампулу предварительно обезвоженных порошкообразных компонент кристалла - оксида бора B_2O_3 и оксида железа Fe_2O_3 в отдельных платиновых лодочках. Из ампулы откачивается воздух, напускается хлористый водород HCl . Ампула запаивается и помещается в безградиентную зону шахты трубчатой печи. Синтез происходит при изотермической выдержке.

Другая разновидность метода выращивания кристаллов $FeBO_3$ из газовой фазы предполагает использование затравочных кристаллов, выращенных из раствора в расплаве. Они устанавливаются на специальном платиновом держателе в лодочку с оксидом железа. Как и в стандартном способе, лодочки с оксидом бора и оксидом железа помещаются в кварцевую ампулу, которая после вакуумизации и накачки хлористым водородом запаивается и помещается в печь с заданным температурным градиентом. Рост в этом случае осуществляется при пониженном давлении хлористого водорода, что ведет к значительному улучшению качества получаемых кристаллов [14]. При этом практически отсутствует спонтанное зародышеобразование. В результате синтеза образуются монокристаллы с хорошо развитыми небазисными гранями и с большим расстоянием между противоположными базисными гранями (см. рисунок 1.4). Существует корреляция между формой затравочных кристаллов и формой конечных образцов [70].

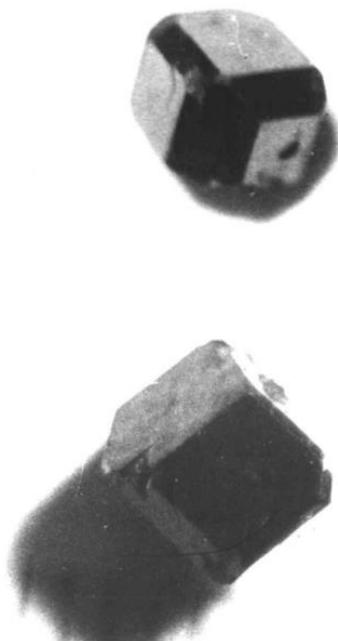


Рисунок. 1.4
Изометричные
(объемные)
монокристаллы FeVO_3 ,
выращенные из газовой
фазы (из работы [70]).

Необходимо также упомянуть о возможности синтеза FeVO_3 из твердой фазы. Этот способ пригоден для получения поликристаллических (порошкообразных) образцов. В этом методе мелкодисперсные оксид железа Fe_2O_3 и кристаллы борной кислоты H_3BO_3 в пропорции 2:1 прессуются в паллеты и выдерживались в течении двух дней при температуре 670°C , а затем сутки при температуре 860°C [71; 72]. После этого образцы закаливаются на воздухе и промываются водой для удаления излишка оксида бора. Конечный продукт такой реакции имеет вид хорошо кристаллизованного материала желто-коричневого цвета. Однако такие образцы могут содержать значительное количество примесных фаз – ортобората Fe_3BO_6 и гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Причем, как подчеркивали авторы соответствующих работ, изменение концентрации реагентов и корректировка температурных режимов не привели к однофазности продуктов кристаллизации. Отмечалось, что подобные образцы плохо подходят для магнитных и оптических исследований.

1.3 Сведения о структурной стабильности кристаллов бората железа при воздействии высоких температур

Отжигом называют термическую обработку кристаллических соединений, которая заключается в нагревании образца, выдержке его при определенной температуре и охлаждении [73]. Характеристиками, определяющими режим отжига образцов, являются температура, время, а также среда, в которой отжиг производится.

В зависимости от конечного фазового состава условно различают отжиг первого типа, при котором не происходит фазовой перекристаллизации, и отжиг второго типа, при котором наблюдается появление новых кристаллических фаз.

В зависимости от назначения, различают [73]:

- *Диффузионный отжиг*, который используют для устранения химической или фазовой неоднородности за счет увеличения подвижности атомов в кристаллической решетке и, как следствие, постепенном выравнивании состава. Температура такого отжига приближается к температуре плавления вещества.
- *Рекристаллизационный отжиг*, при котором образец нагревается выше температуры начала кристаллизации. Такой метод применяется для устранения сдвиговых деформаций металлов и сплавов.
- *Отжиг для снятия внутренних напряжений* используют для перераспределения дислокаций в образце. Обычно это предплавленные температуры.

Работы по отжигу бората железа проводились в 1960-х - 1970-х годах Жубертом и др. на поликристаллических образцах [74], а также Зверевой и др. на монокристаллах [75]. В качестве методов исследования в этих работах применялись ДТА и РФА.

В работе [74] приведены данные, согласно которым борат железа становится нестабильным при температуре 900°C , когда происходит его внезапное разложение на оксид бора B_2O_3 и оксид железа Fe_2O_3 . В случае дальнейшей выдержки образцов при данной температуре в течение нескольких дней в конечном составе обнаруживалась фаза ортобората железа Fe_3BO_6 .

Результаты работы [75], в целом, коррелируют с вышеизложенными. В рамках этой работы борат железа и ортоборат железа синтезировались методом из раствора в расплаве с использованием оксида свинца в качестве растворителя. Полученные кристаллы бората железа представляли собой пластины до 5,5 мм в поперечнике, а ортобората железа - тонкие вытянутые пластинки $10 \times 3 \times 0,3$ мм. Для исследования термических эффектов использовалась установка ДТА, в которой регистрация осуществлялась с помощью потенциометрической системы. Для фазового анализа применялся рентгеновский дифрактометр ДРОН-1. Утверждается, что борат железа не претерпевает структурных изменений до температуры 910°C . После отжига при более высоких температурах в образцах присутствовала фаза Fe_2O_3 , а также предполагалось наличие аморфной составляющей, которая не обнаруживалась РФА. Данный результат получен при выдержке образцов в течение 15 мин; а в случае выдержки в течение нескольких часов обнаруживалась фаза Fe_3BO_6 .

В данном контексте необходимо принять во внимание эксперименты по твердофазному синтезу, проведенные Макрамом и др. [72] в широком диапазоне температур и с различной концентрацией исходных составляющих. Согласно этим данным, можно объяснить наличие фазы Fe_3BO_6 как продукта кристаллизации гомогенизированных компонент разложения бората железа при охлаждении в фазу ортобората железа, как более высокотемпературную (см. рисунок 1.5). Кроме того, в этой работе отражена возможная фазовая диаграмма системы $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

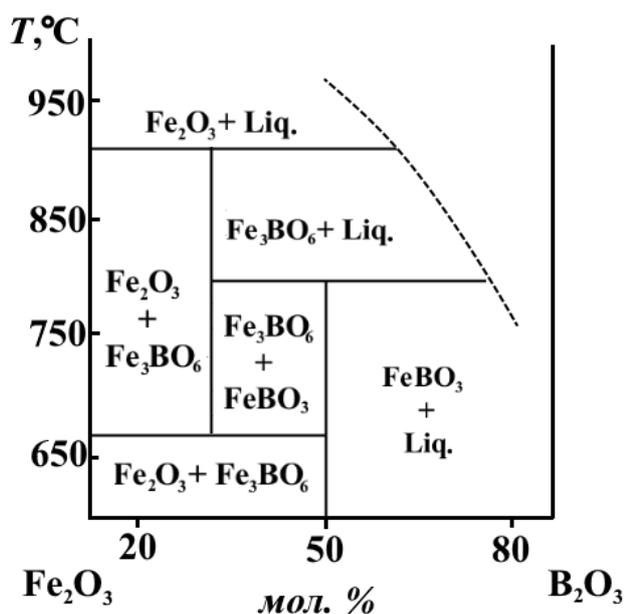


Рисунок 1.5. Возможная фазовая диаграмма системы $B_2O_3 - Fe_2O_3$ (из работы [72]).

1.4 Твердые растворы замещения и внедрения на основе $FeBO_3$

Борат железа $FeBO_3$ изоструктурен немагнитным боратам галлия $GaBO_3$, индия $InBO_3$, скандия $ScBO_3$ и лютеция $LuBO_3$ и образует с ними непрерывный ряд твердых растворов замещения [1; 71; 76]. Изменяя соотношение между концентрациями парамагнитных ионов Fe и диамагнитных ионов Ga , In , Sc или Lu в таких материалах (т.н. диамагнитное «разбавление»), оказывается возможным управляемо изменять магнитные и резонансные свойства бората железа [77]. Твердые растворы на основе бората железа синтезируются из раствора в высокотемпературном расплаве и, как и исходный кристалл, имеют вид тонких базисных пластин (см. рисунок 1.6) [78]. Кроме того, были синтезированы кристаллы твердого раствора замещения $Fe_{1-x}Al_xBO_3$ [79].

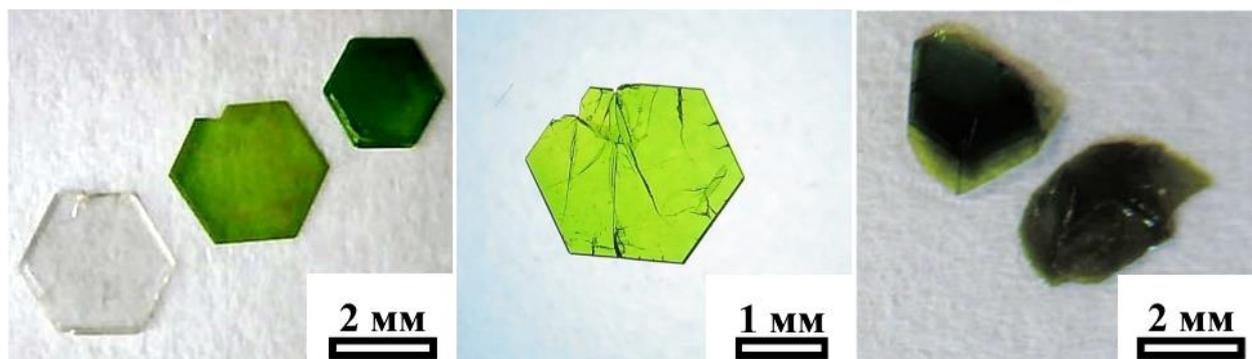


Рисунок 1.6. Фотографии монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ (слева), $\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{BO}_3$ (в центре) и $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{BO}_3$ (справа) (из работ [78; 79]).

Параметры решетки кристаллов смешанного состава $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$, $\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{BO}_3$ и $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{BO}_3$ были определены методом порошковой рентгеновской дифракции. В зависимости от ионного радиуса замещающего тома, параметры гексагональной ячейки могут увеличиваться или уменьшаться (см. таблицу 1.1) [78; 79].

Таблица 1.1. Параметры гексагональной ячейки монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$, $\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{BO}_3$ и $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{BO}_3$ (данные из работ [78; 79]).

	FeBO_3	$\text{Fe}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{BO}_3$	$\text{Fe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}\text{BO}_3$	$\text{Fe}_{0.94}\text{Sc}_{0.06}\text{BO}_3$
a , Å	4.626(1)	4.6245(1)	4.6246(1)	4.6397(3)
c , Å	14.493(6)	14.4810(3)	14.4808(4)	14.5814(10)

Такие материалы интересны для фундаментальных исследований за счет формирования в их структуре изолированных парамагнитных ионов железа Fe^{3+} в диамагнитной матрице [80]. Они используются для детального исследования перехода от магнитоупорядоченного к парамагнитному состоянию, количественного описания магнитной анизотропии кристаллов и изучения отдельных механизмов, формирующих магнитные свойства бората железа [81; 82].

Кроме того, кристаллы твердых растворов замещения интересны для применения в технических устройствах. Это связано с возможностью роста кристаллов с управляемыми и заданными параметрами, что позволяет существенно расширить области их практического приложения [83; 84].

Здесь необходимо отметить следующее обстоятельство. Диамагнитное разбавление, несмотря на близость ионных радиусов замещаемого и замещающего атомов, по существу является дефектом кристаллической структуры [66]. В то же время, изучения влияния диамагнитной примеси на степень совершенства кристаллической структуры твердых растворов не проводилось.

Отметим также определенный исследовательский интерес к твердым растворам внедрения $\text{FeVO}_3:\text{Ni}$ [85; 86]. Такие кристаллы удастся вырастить лишь с минимальной (около 0.1 масс. %) концентрацией никеля [87]. При превышении концентрационного порога, при синтезе кристаллов происходит рост шпинельных фаз вместо фазы $\text{FeVO}_3:\text{Ni}$. Внедрение Ni в матрицу FeVO_3 приводит к возникновению светоиндуцированной неустойчивости доменной структуры, а также эффекта фотомагнитной памяти (см. рисунок 1.7) [88]. Природа этих явлений до сих пор остается под вопросом. Предполагается, что наблюдаемые фотомагнитные эффекты связаны с деформациями Яна-Теллера.

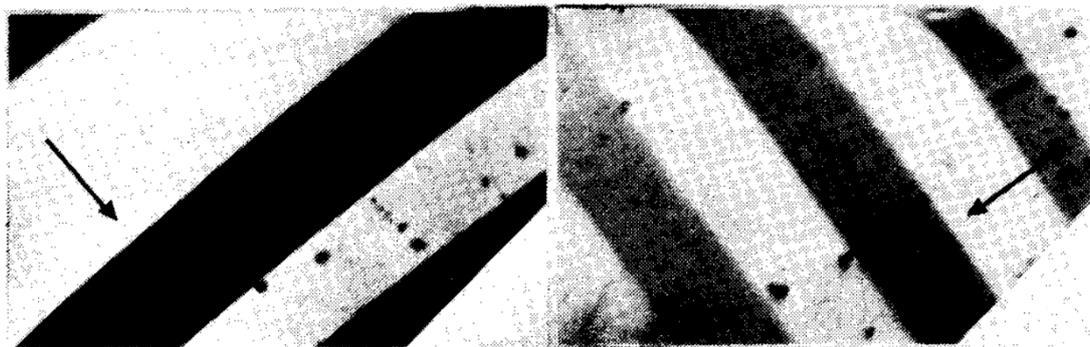


Рисунок 1.7. Визуализация магнитной доменной структуры кристаллов $\text{FeVO}_3:\text{Ni}$ в результате освещения образцов, намагниченных внешним магнитным полем. Стрелками показано направление магнитного поля при освещении (из работы [88]).

1.5 Предыдущие исследования FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ методом мёссбауэровской спектроскопии

Первые и единственные работы по мёссбауэровским исследованиям на монокристалле FeVO_3 были выполнены Эйбшицом и соавторами в 1970 и 1973 годах [89; 90]. Несмотря на большой интерес к этому материалу, дальнейшие исследования параметров сверхтонкого взаимодействия на монокристаллических образцах FeVO_3 не проводилось. Скорее всего, это связано с отсутствием монокристаллов, пригодных для измерений.

Особенности ядерных переходов, которые могут быть особенно важны для синхротронных экспериментов, в этих работах не рассматривались.

В частности, величина сверхтонкого магнитного поля на ядре железа и её температурная зависимость оценивались в грубом приближении из расстояния между крайними линиями шестилинейного спектра без учета особенностей в высокотемпературном диапазоне, где энергия магнитного сверхтонкого взаимодействия становится сравнимой с энергией электрического квадрупольного взаимодействия [89]. В этой работе не описана физическая модель, которая была использована для расчета мёссбауэровских спектров, а «теоретически рассчитанные» спектры плохо согласуются с экспериментальными, особенно выше точки магнитного перехода (см. рисунок 1.8).

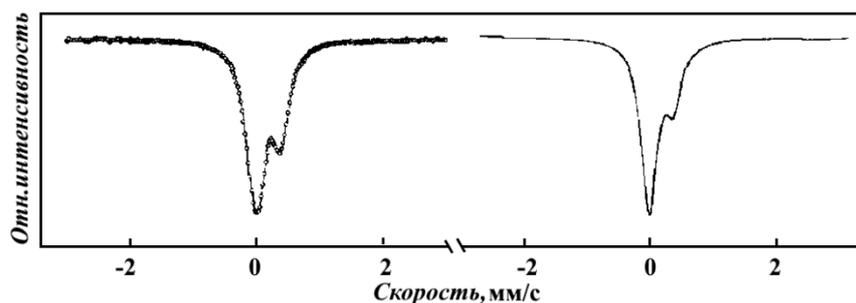


Рисунок 1.8. Мёссбауэровские спектры монокристалла FeVO_3 (экспериментальный и компьютерно - сгенерированный) выше точки магнитного перехода (из работы [89]).

Помимо этого, для исследования был использован кристалл с толщиной порядка 50 мкм, что не позволяет использовать приближение тонкого поглотителя и приводит к неконтролируемым погрешностям в результатах анализа [91–93]. Важным обстоятельством является то, что в работах [89; 90] не учтена и не обсуждалась асимметрия интенсивностей линий спектра, которая может наблюдаться при комбинированном магнитном дипольном и электрическом квадрупольном взаимодействиях (см. рисунок 1.9). В этом случае, мессбауэровский спектр необходимо описывать в рамках полного гамильтониана рассматриваемой системы, включающем оба типа взаимодействия.

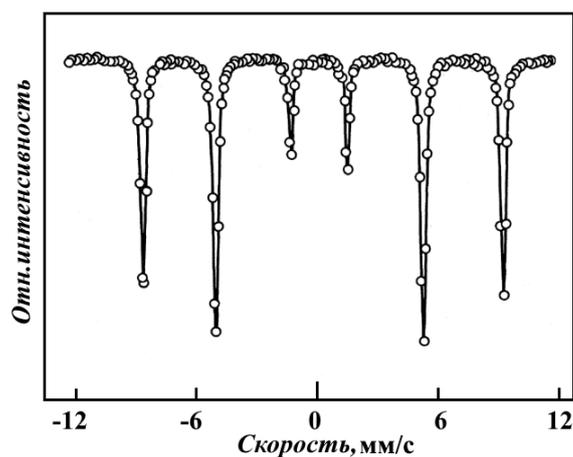


Рисунок 1.9. Экспериментальный мессбауэровский спектр монокристалла FeBO_3 ниже точки магнитного перехода (из работы [89]).

Мёссбауэровские исследования кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ ранее были проведены в работе [60]. Установлено уменьшение температуры магнитного перехода и величины магнитного сверхтонкого поля на ядрах железа в кристаллах $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ по сравнению с FeBO_3 . Однако, особенности формирования резонансных линий, связанные с комбинированным магнитным дипольным и электрическим квадрупольным взаимодействием, и влияние на них диамагнитного «разбавления», не рассматривались.

Известно, что относительные интенсивности линий в мёссбауэровских спектрах поликристаллических образцов определяются лишь вероятностями соответствующих им резонансных переходов [94].

В случае монокристаллов, интенсивности линий зависят также от направления эффективного магнитного поля на ядрах железа (которое совпадает с направлением магнитного момента атома железа) и главной оси ГЭП относительно направления волнового вектора γ -кванта, испущенного источником излучения. В этом заключаются поляризационные эффекты в мёссбауэровских спектрах. Наблюдение и трактовка этих эффектов впервые выполнены в пионерских работах Ханны и соавторов [95–99], и затем развиты Гонзером [100].

Отметим, что зависимость интенсивностей резонансных линий от ориентации образца можно наблюдать также и на поликристаллах, если вероятность эффекта Мёссбауэра анизотропна (эффект Гольданского – Карягина) [94; 101].

Соотношение интенсивностей линий в мёссбауэровских спектрах ферромагнетиков, намагниченных внешним магнитным полем, а также полидоменных ферромагнетиков, не обладающих спонтанной намагниченностью, описывается известными из литературы выражениями [101; 102]. Однако, в случае наличия сравнительно крупных магнитных доменов, когда их конфигурация не определяется статистическим разбросом ориентаций намагниченностей, такой подход оказывается неприменим.

В этой связи, одной из целей диссертационного исследования являлись исследования влияния магнитной доменной структуры на поляризационные эффекты в мессбауэровских спектрах монокристаллов бората железа FeBO_3 .

1.6 Применение кристаллов бората железа для монохроматизации синхротронного излучения

Мёссбауэровская спектроскопия является широко используемым и эффективным экспериментальным методом при изучении структурных, электронных и магнитных свойств различных материалов [101–103]. В традиционной мёссбауэровской спектроскопии ядерное поглощение является некогерентным процессом, и энергетический спектр может быть относительно просто представлен как линейная комбинация компонент, соответствующих различным состояниям ядер, участвующих в резонансе. Однако большим недостатком такого метода является неэффективное использование радиоактивного излучения мессбауэровского источника, которое равномерно распространяется по сфере (в 4π), и на исследуемый образец попадает лишь малая его часть. Это приводит к необходимости длительных измерений для набора нужной статистики, что сказывается на качестве полученных результатов. Поэтому стандартная методика плохо подходит для исследования объектов малых размеров (менее 100 мкм) и для экспериментов в экстремальных условиях, например, таких как сильные магнитные поля, высокие и низкие температуры, исследования в экстремальных условиях высоких и сверхвысоких давлений мегабарного диапазона в камерах с алмазными наковальнями.

В этой ситуации наиболее эффективной является возможность в традиционной мёссбауэровской схеме вместо стандартного радиоактивного источника использовать высокоинтенсивное синхротронное излучение, которое может быть сфокусировано в пятно с диаметром несколько микрометров [104].

К настоящему времени предложено и реализовано два основных синхротронных метода исследования, основанных на ядерном гамма-резонансе [105].

Хронологически, первым был предложен метод NFS (Nuclear Forward Scattering, ядерное рассеяние вперед) [106]. Это синхротронный аналог мёссбауэровского резонанса во временном представлении. Атомное ядро возбуждается коротким импульсом излучения, после чего регистрируется процесс релаксации ядра.

В этом методе для выделения резонансной частоты используется набор кремниевых монохроматоров и стандартной рентгеновской оптики [107; 108]. При этом существует возможность подстройки энергии излучения в достаточно широком диапазоне. Это делает возможным наблюдение резонанса на ядрах различных мёссбауэровских изотопов, таких как железо ^{57}Fe , никель ^{61}Ni и олово ^{119}Sn , что является неоспоримым достоинством метода.

Экспериментально измеренный спектр NFS (во временном разрешении) представляет собой затухающие осцилляции [107]. Частота осцилляций зависит от величины сверхтонких полей на мёссбауэровском ядре. Соответственно, при компьютерной обработке данных могут быть получены значения параметров сверхтонкого взаимодействия. При анализе экспериментального спектра существуют математические процедуры для перехода из временного представления спектра в энергетическое (т.е. в аналогичное стандартному лабораторному методу мёссбауэровской спектроскопии). Однако, в случае, когда спектр является комбинацией компонент, соответствующих различным состояниям ядер, участвующих в резонансе, возможна неопределенность в обработке экспериментальных данных.

Существенным ограничением метода NFS является необходимость использования синхротронного ускорителя в импульсном режиме, а также жесткие требования к фильтрации излучения между импульсами. В таком режиме параметры излучения синхротронного ускорителя могут не удовлетворять требованиям для реализации других экспериментальных методов. В этой связи время, выделяемое для работы ускорителя в импульсном режиме, мало.

Еще один синхротронный метод исследования ядерных резонансов принято называть «синхротронный мессбауэровский источник», или SMS (Synchrotron Mössbauer Source) [109]. Это синхротронный аналог мессбауэровского резонанса в энергетическом представлении, наподобие традиционной мессбауэровской спектроскопии в лабораторных условиях, но с использованием синхротронного излучения вместо радиоактивного источника.

Наибольшей сложностью при реализации метода SMS является необходимость из «белого» синхротронного излучения выделить интервал с энергией, соответствующей мессбауэровскому резонансу. Для этой цели на начальном этапе используется система стандартных монохроматоров на основе кристаллов кремния, которые, однако, не обеспечивают достаточной точности настройки на резонансную частоту.

В этом случае было предложено на финальной стадии монохроматизации использовать эффект «чистой» ядерной дифракции мессбауэровского излучения на кристаллах FeVO_3 . Установлено, что при нагреве кристалла до температуры вблизи точки Нееля и приложении внешнего магнитного поля можно в отраженном излучении получить одиночную резонансную линию [54].

Это явление связано с тем, что для семейства кристаллических плоскостей (001) в FeVO_3 имеет место погасание рентгеновских отражений, в частности, для двух ионов Fe, входящих в состав элементарной ячейки - ввиду разного знака амплитуд рассеяния [110]. Дифракция же резонансного (мессбауэровского) излучения, поляризация которого зависит от ориентации магнитных моментов ядер ^{57}Fe , оказывается возможной из-за почти антипараллельного упорядочения двух магнитных подрешеток в FeVO_3 [110].

В последние годы метод SMS реализован на синхротронах третьего и четвертого поколений, включая Европейский синхротронный исследовательский центр ESRF (Гренобль, Франция) [105; 109; 111], PETRA-III (DESY, Гамбург, Германия) [112], SPring-8, (Япония) [61; 113; 114]; в настоящее проектируется на синхротронах APS (Аргонн, Чикаго, США) и TPS

(Тайвань). В рамках национального проекта «Наука» такая методика запланирована к реализации в перспективных российских синхротронных центрах «СИЛА» (Протвино, Московская область) и «СКИФ» (Новосибирск) [115].

Благодаря тонкой фокусировки синхротронного пучка (в пятно порядка микрона), важнейшим применением такого метода является возможность исследования новых высоко-энергонасыщенных материалов и сверхпроводников, в условиях высоких давлений, создаваемых в камерах с алмазными наковальнями [116]. Успех в этой области может приблизить решение проблемы комнатной сверхпроводимости.

Метод SMS может быть реализован в геометрии "на поглощение" (в этом случае он является прямым аналогом лабораторной мёссбауэровской спектроскопии), в виде резонансной дифракции (мёссбауэрографии) и мёссбауэровской рефлектометрии.

Отметим, что кристаллы $^{57}\text{FeBO}_3$ являются расходным материалом при их использовании в качестве резонансного монохроматора. Проблема дефицита высокосовершенных монокристаллических образцов бората железа накладывает существенные ограничения на дальнейшее развитие резонансных синхротронных методов исследования.

Существующие методологические работы не в полной мере описывают явления, наблюдаемые при ядерной дифракции от кристалла $^{57}\text{FeBO}_3$. В этой связи разработка комплексной теоретической модели, включающей вклады от сверхтонкого взаимодействия, позволит проводить прецизионную подстройку на ядерные отражения и оптимизировать параметры работы такого кристалла - монохроматора.

Кроме того, для получения одиночной резонансной линии от синхротронного источника, требуется удерживать температуру кристалла $^{57}\text{FeBO}_3$ в узком диапазоне возле точки магнитного фазового перехода, что связано с зеемановским расщеплением энергетического спектра бората железа

[110]. Это существенно усложняет дифракционный эксперимент. Одним из возможных решений является поиск и синтез кристаллов с аналогичными дифракционными свойствами, но имеющими точку Нееля вблизи комнатной температуры. Так, в работе [110] была показана возможность проведения дифракционных мёссбауэровских исследований на кристаллах $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ около точки Нееля при температуре, близкой к комнатной.

1.7 Выводы из литературного обзора

В этой главе рассмотрена кристаллическая и магнитная структура бората железа. Перечислены основные фундаментальные и прикладные результаты, полученные на основе свойств кристаллов FeVO_3 . Приведены основные принципы выращивания монокристаллов и синтеза поликристаллических образцов бората железа. Рассмотрены существующие результаты по определению пределов температурной стабильности FeVO_3 . Показана перспективность диамагнитного замещения железа в матрице бората железа ионами других металлов для синтеза кристаллов с управляемыми и заданными свойствами. Приведены существующие результаты мёссбауэровских исследований FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$.

По результатам анализа необходимо отметить следующее:

- В существующих работах по исследованию температурной стабильности бората железа отсутствуют сведения о времени изотермической выдержки и химической среде отжига. Не изучен также механизм трансформаций кристаллических фаз при отжиге в кристаллах смешанного состава $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$.
- Составы твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ с температурами Нееля, которые интересны для практических приложений, не синтезированы и не описаны в литературе.

- Не было изучено влияние замещения железа на галлий в кристаллах на степень совершенства их кристаллической структуры.

- В существующих работах не исследовалось влияние магнитоупругих взаимодействий на структурное совершенство кристаллов и на параметры дифракционных отражений

- Детальное изучение особенностей формирования сверхтонкой структуры в мёссбауэровских спектрах FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$, критически важное для применения таких кристаллов в синхротронных технологиях, фактически не проводилось.

В связи с изложенным выше, были поставлены цели и задачи диссертационного исследования.

Глава 2. Экспериментальная часть

Для выполнения поставленных целей и задач, в рамках проведения диссертационного исследования были задействованы следующие экспериментальные методы:

1. Выращивание кристаллов методом из раствора в высокотемпературном расплаве
2. Высокотемпературный отжиг кристаллических образцов в различных газовых средах
3. Рентгеновский фазовый анализ
4. Рентгенофлуоресцентный анализ
5. Рентгеноструктурный анализ на монокристаллах, в т.ч. в диапазоне температур вблизи магнитного фазового перехода
6. Рентгеновская дифракция высокого разрешения (в двух – и трехкристальной схемах, в т.ч. во внешних магнитных полях)
7. Рентгеновская топография
8. Энергодисперсионный анализ
9. Электронная микроскопия (просвечивающая и растровая)
10. Оптическая микроскопия
11. SQUID-магнитометрия в диапазоне температур 10 – 400 К, в т.ч. в сильных магнитных полях.
12. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия на монокристаллах в широком диапазоне температур, в т.ч. вблизи магнитного фазового перехода, и с ориентацией образцов под различными углами.

Использование комплексного подхода в выборе методов исследования обеспечило высокий уровень достоверности полученных результатов.

2.1. Оборудование для выращивания и высокотемпературной обработки монокристаллов

Эксперименты по выращиванию кристаллов проведены автором в составе научной группы под руководством М.Б. Стругацкого на базе Лаборатории роста кристаллов ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского».

Метод раствор-расплавной кристаллизации является известным и высокоэффективным способом выращивания монокристаллов [63]. В частности, он используется для синтеза кристаллов семейств гранатов, перовскитов, различных ферритов, включая шпинели, боратов и множества других соединений [65; 66].

Выращивание кристаллов из раствор-расплавов связано с использованием высоких температур и многокомпонентных систем [65]. Аппаратурное оформление этого метода значительно сложнее, чем при синтезе кристаллов из водных или органических растворов [65].

Для выращивания кристаллов семейства боратов железа, исследованных в настоящей работе, использовался комплекс ростовых установок, который включал в себя три установки на основе шахтных электропечей СШОЛ-1.3/12-И1. Это позволяло одновременно проводить несколько экспериментов по синтезу кристаллов и решать разнообразные ростовые задачи. Для программного управления технологическим процессом синтеза был применен четырехканальный программный регулятор температуры ТЕРМОДАТ-19Е5.

Для отжига кристаллов в воздушной среде использовалась муфельная печь LOIP LF-7. Для контроля температуры в шахту печи была введена дополнительная S-термопара, спай которой располагался в непосредственной близости к исследуемым образцам. Погрешность в определении температуры при нагревании до 1000°C составила не более $\pm 2,5^\circ\text{C}$.

Температурный режим печи включал нагрев кристалла со скоростью $350^{\circ}\text{C}/\text{час}$, изотермическую выдержку при заданной температуре (800°C и 1000°C) в течение 4 часов. Затем печь выключалась и охлаждалась до комнатной температуры.

Для проведения экспериментов по отжигу кристаллов в различных химических средах автором была разработана и изготовлена экспериментальная установка (см. рисунок 2.1), основой которой служила трубчатая печь сопротивления (1). На всю длину шахты печи была введена кварцевая трубка (2) диаметром $d = 20$ мм. Трубка герметично соединена с одного края с газовым затвором (склянкой Дрекслея 10), с другого края - со стеклянным соединительным тройником. Два других конца тройника через краны (8) и манометры (9) были подключены, соответственно, к баллону с аргоном (ОСЧ, ГОСТ 10157-62) и к генератору водорода Хроматек 10-400. Газ подавался от начала нагрева и до полного остывания печи с постоянной скоростью $\sim 0,2$ л/мин. Перед отжигом в протоке водорода система продувалась аргоном в течение 15 мин. Отработанный газ удалялся из помещения за счет принудительного приточно-вытяжного вентилирования (11).

Температура контролировалась с помощью цифрового регулятора Omron EC5WL, который обеспечивал управление печью посредством твердотельного реле SSR-40LA (5) и понижающего трансформатора (6). Спай управляющей термопары типа S (7) находился вблизи нагревательного элемента. При программировании режимов отжига учитывался температурный градиент в шахте печи, вносимый кварцевой трубкой. Скорость нагрева составляла $25^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, время изотермического выдерживания – 4 часа.

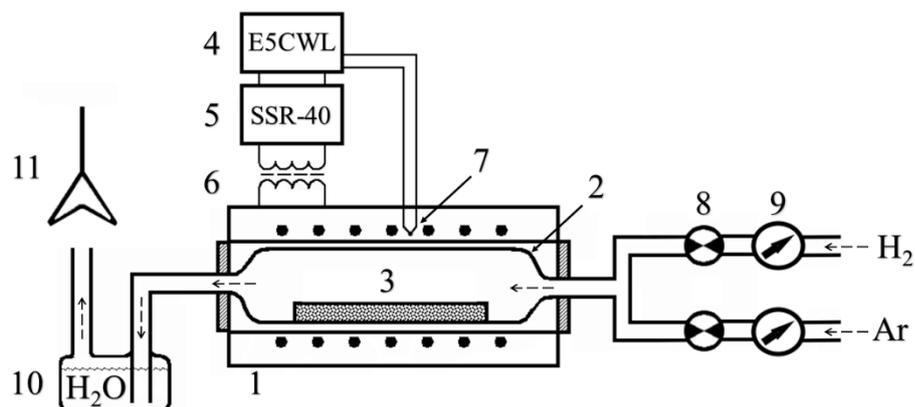


Рисунок 2.1. Схема разработанной экспериментальной установки для отжига кристаллов в различных химических средах: 1 – печь сопротивления, 2 – кварцевая трубка, 3 – фарфоровая лодочка с образцом, 4 – терморегулятор Omron EC5WL, 5 – твердотельное реле SSR-25LA, 6 – понижающий трансформатор, 7 – S-термопара, 8 – кран, 9 – манометр, 10 – склянка Дрекселя, 11 – лабораторная вытяжка.

2.2. Метод мессбаэровской спектроскопии

2.2.1 Краткие сведения о природе эффекта Мёссбауэра

Эффект Мёссбауэра (ядерный гамма-резонанс) заключается в испускании и/или поглощении гамма-квантов атомными ядрами в твёрдом теле, без изменения колебательной энергии тела [94].

Известно, что в основном состоянии атомное ядро может находиться бесконечно долгое время без воздействий извне. Время жизни атомного ядра в возбужденном состоянии является конечной величиной.

При поглощении гамма-кванта резонансной частоты атомным ядром оно переходит в возбужденное состояние, которое будет характеризоваться набором параметров, отличных от таковых в основном состоянии [101].

При испускании равномерно движущимся ядром-источником γ -кванта с энергией E_0 , в соответствии с законами сохранения импульса и энергии,

выражение для энергии, уходящей с испущенным γ -квантом может быть записано в следующем виде:

$$E_{\gamma}^{\text{испущ}} = E_0 + E_R + E_D \quad (2.1)$$

где $E_0 = E^{\text{возб}} - E^{\text{осн}}$ - разность энергий возбужденного и основного состояний ядра-источника; E_R - энергия отдачи ядра, E_D - доплеровское смещение (знак “-” в уравнении соответствует случаю движения ядра-источника в направлении противоположном вылету γ -кванта) [101].

Чтобы равномерно движущееся и находящееся в основном состоянии ядро могло поглотить γ -квант, испущенный источником, и перейти в возбужденное состояние, претерпев отдачу, энергия поглощенного γ -кванта должна быть увеличена за счет эффекта Доплера на величину энергии отдачи:

$$E_{\gamma}^{\text{погл}} = E_0 + E_R \quad (2.2)$$

Как видно из рисунка 2.2, область перекрывания площадей, ограниченных двумя кривыми, характеризующими энергетическое состояние ядра в источнике и поглотителе, очень мала. Это значит, что очень мала вероятность ядерного γ -резонанса для атомов или молекул, свободно двигающихся в газовой или жидкой фазах.

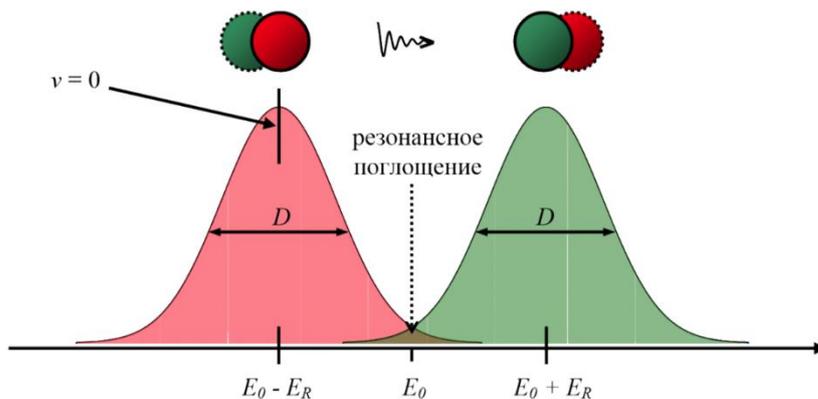


Рисунок 2.2. Распределение испускаемых и поглощаемых γ -квантов по энергиям (из работы [117]).

Однако, если рассмотреть ядерный переход для атома, закрепленного в структуре кристалла, то изменение энергии такого перехода будет определяться изменением внутренней энергии всего этого кристалла [101]. Учитывая, что кристалл является квантовой системой, изменение его энергии может происходить только на дискретные значения. Если энергии излучения не хватает для перевода кристалла из одного квантового состояния в другое, то его внутренняя энергия не изменяется, и процесс поглощения кванта происходит абсолютно упруго. В этом состоит суть эффекта Мёссбауэра.

Согласно принципу неопределенности Гейзенберга, энергия квантовой системы может быть определена не точнее, чем

$$\Delta E \geq \frac{\hbar}{\tau} \quad (2.3)$$

где τ - среднее время жизни данного состояния

Соответственно, каждый энергетический уровень возбужденного состояния будет иметь некоторую естественную ширину:

$$\Gamma \equiv \Delta E = \frac{\hbar}{\tau} \quad (2.4)$$

Характерное время жизни атомных ядер в возбужденном состоянии составляет порядка $\tau \sim 10^{-9}$ - 10^{-8} с [117]. Естественная ширина линий или поглощения составляет, соответственно, $\Gamma \sim 10^{-7}$ - 10^{-9} эВ. В этой связи мёссбауэровские исследования считаются методом с чрезвычайно высоким энергетическим разрешением.

В эксперименте по наблюдению эффекта Мёссбауэра в качестве источника γ -излучения используется металлическая матрица с внедренным в нее радионуклидным веществом [117]. В качестве поглотителя вступает исследуемый образец.

Практически всегда источник излучения и образец являются неэквивалентными (с точки зрения химического строения) веществами. В этой связи максимумы резонансного поглощения (т.е. мёссбауэровский спектр) оказывается смещенным от нулевой отметки энергии доплеровской модуляции. Возникновение сдвига обусловлено различной величиной кулоновского взаимодействия между атомным ядром и окружающими его электронами в источнике излучения и исследуемом образце (см. рисунок 2.3). Расстояние от центра спектра до нулевой отметки энергии, измеренное в мм/с, называется изомерным (или химическим) сдвигом [102].

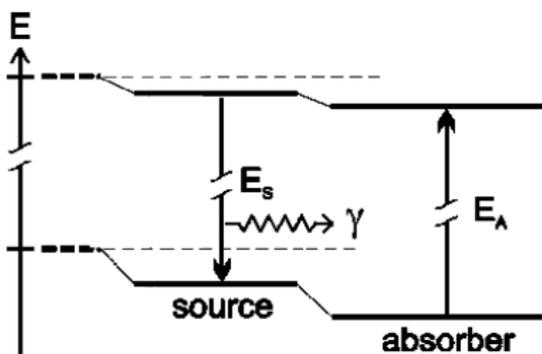


Рисунок 2.3. Схема, иллюстрирующая возникновение изомерного сдвига (из работы [102]).

Каждое ядро характеризуется электрическим квадрупольным моментом, который является мерой отклонения распределения электрического заряда от сферической симметрии. Электрический заряд в этом случае определяется совместным действием электронной оболочки атома и окружающих его зарядов.

В случае ядер изотопа железа ^{57}Fe электрическое квадрупольное взаимодействие приводит к частичному снятию вырождения энергии ядерных подуровней возбужденного состояния (ядерный спин $I_{ex} = 3/2$), а основное состояние (ядерный спин $I_g = 1/2$) остается вырожденным по магнитному квантовому числу ($m_g = \pm 1/2$) (см. рисунок 2.4). Однако это вырождение снимается в магнитном поле.

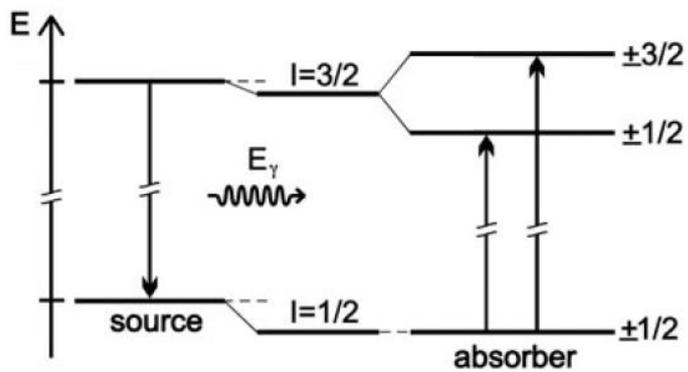


Рисунок 2.4. Схема, иллюстрирующая возникновение квадрупольного расщепления (из работы [102]).

Вращение электрически заряженной частицы (электрона) вокруг некоторой оси индуцирует магнитное поле. Величина этого магнитного поля, которое принято называть магнитным сверхтонким полем, определяется особенностями электронной структуры исследуемого кристалла. Взаимодействие магнитного поля с атомным ядром полностью снимает вырождение по магнитному квантовому числу и приводит к расщеплению ядерного состояния (см. рисунок 2.5).

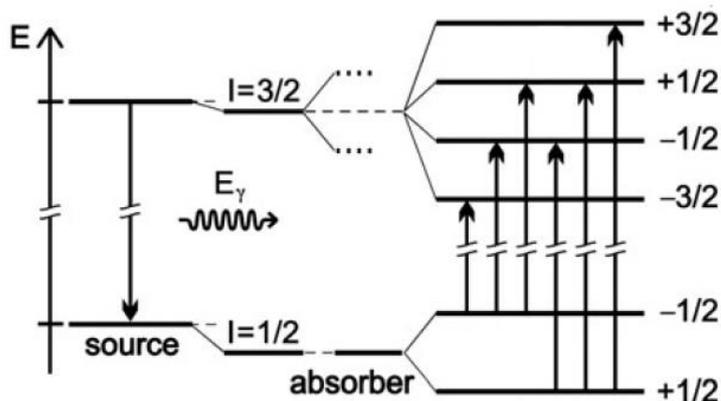


Рисунок 2.5. Схема, иллюстрирующая появление сверхтонкой магнитной структуры в мёссбауэровских спектрах (из работы [102]).

2.2.2 Аппаратурное оформление метода мёссбауэровской спектроскопии

Мёссбауэровский спектр представляет собой зависимость количества γ -квантов, прошедших через кристалл (или отраженных от него) от скорости движения радиоактивного источника, который устанавливается на вибраторе.

При поступательном движении вибратора оказывается возможным варьировать энергию γ -квантов за счет эффекта Доплера.

Принципиальная схема мёссбауэровского спектрометра включает следующие элементы (см. рисунок 2.6):

1. Доплеровский модулятор – устройство, позволяющее двигать источник γ -квантов относительно поглотителя (или поглотитель относительно источника).
2. Детектор – устройство регистрации γ -квантов, прошедших через поглотитель.
3. Дискриминатор – модуль, сортирующий импульсы, полученные от детектора, по каналам в соответствии с их относительной энергией.
4. Блок управления – ЭВМ, которая занимается сбором и обработкой информации.

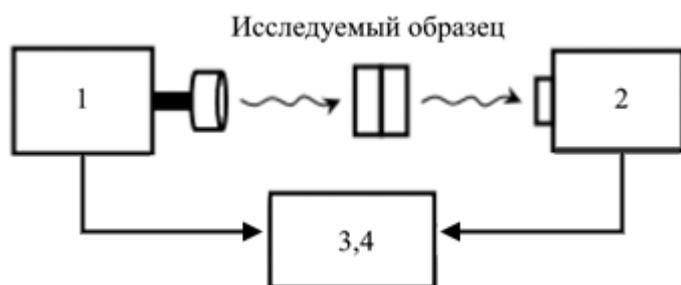


Рисунок 2.6. Принципиальная схема мёссбауэровского спектрометра

В рамках диссертационного исследования мёссбауэровские спектры получены в геометрии поглощения на спектрометре MS-1104Em с использованием радиоактивного источника $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$.

Измерения в диапазоне температур 5 – 400 К проводились с помощью криостата замкнутого цикла CFSG-411-MESS. Конструкция криостата детально описана в работе [118]. Аппаратные уширения линий в спектрах были менее 5%

во всем диапазоне температур. Контроль и поддержание температуры осуществлялись с помощью терморегулятора Lake Shore 335. На медном держателе образца установлен датчик температуры CERNOX, который при 300 К обеспечивает точность около ± 0.040 К.

В качестве коллиматора использовалась свинцовая пластина, на которую закреплялся исследуемый образец. При измерениях в области температур 4.2 – 300 К для лучшей теплопередачи от нагревателя, установленного на штоке криостата, на монокристалл наносился тонкий слой алюминиевой фольги (см. рисунок 2.7).



Рисунок 2.7. Термограмма исследуемого монокристалла на штоке криостата

Для обеспечения необходимой ориентации монокристалла относительно направления волнового вектора γ – квантов k_γ была разработана и изготовлена экспериментальная ячейка (рисунок 2.8). В этой ячейке установлена отклоняемая подвижная панель с возможностью регулирования угла наклона

панели с точностью около $\pm 1^\circ$. Образец крепился на отклоняемой подвижной панели, и держатель располагался на оптической оси спектрометра, либо вводился в шахту печи при высокотемпературных измерениях.

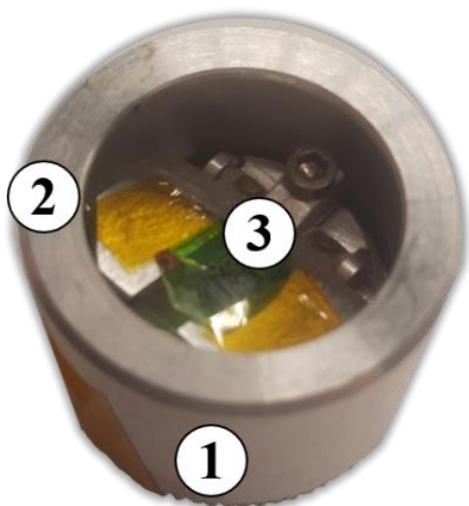


Рисунок 2.8. Экспериментальная ячейка для мёссбауэровского спектрометра с возможностью регулирования угла наклона образца относительно оптической оси. Здесь (1) – корпус, который обеспечивает соосность ячейки и спектрометра, (2) – втулка с отклоняемой пластиной, (3) – исследуемый кристалл

В качестве эталонного образца для калибровки изомерных сдвигов использовался стандартный поглотитель из тонкой фольги α -Fe.

Компьютерная обработка экспериментальных данных осуществлялась в программах Univem и SpectrRelax.

При работе с монокристаллами необходимо правильно учитывать эффективную толщину образца, которая также может влиять на форму и параметры мессбауэровского спектра (см. рисунок 2.9).

Поскольку кристаллы бората железа имеют конечную толщину, одним из наиболее существенных шагов в анализе экспериментальных мессбауэровских спектров является учет этого фактора в общей форме спектра пропускания, который представляет собой свертку линии источника и спектра поглотителя. В этой связи экспериментальные спектры корректировались с учетом

эффективной толщины поглотителя. Примеры экспериментальных спектров, скорректированных на толщину поглотителя, показаны на рисунке. 2.9).

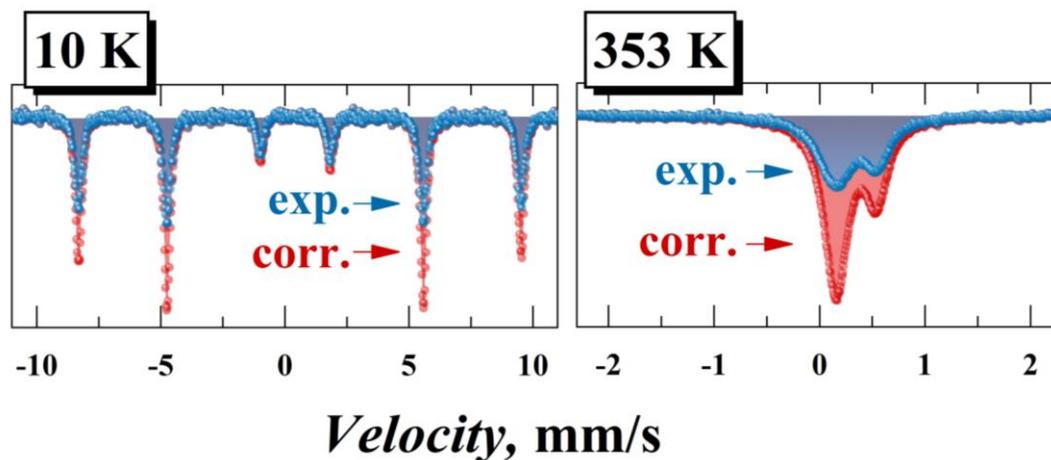


Рисунок 2.9. Мёссбауэровские спектры кристалла FeBO_3 в магнитоупорядоченном состоянии при 10 К и в парамагнитной области (при 350 К). Показаны экспериментальные спектры (синий цвет), а также расчетные спектры после проведения процедуры коррекции на эффективную толщину поглотителя (красный цвет).

Методика коррекции на эффективную толщину поглотителя и математическая модель для анализа спектров в рамках полного гамильтониана, включающего комбинированное магнитное дипольное и электрическое квадрупольное взаимодействие, были разработаны М.А. Чуевым (Лаборатория физики поверхности микронаноструктур, Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН) и описана в публикации [А8].

2.3 Рентгеновская дифракция высокого разрешения и рентгеновская топография

Для рентгенографических исследований качества кристаллов в двухкристальной схеме использовались две экспериментальные схемы (рисунок 2.10), реализованные на дифрактометрах ТРС-К [119; 120] и ДИТОМ-

M [121]. В обоих случаях источником излучения служила молибденовая трубка с длиной волны характеристической линии $\lambda_{[\text{Mo-K}\alpha 1]} = 0.70932 \text{ \AA}$.

Для измерения кривых качания (в геометрии на отражение) была выбрана плоскость (0012), которая имеет наиболее высокий коэффициент отражения.

Кристаллы FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ юстировались посредством прецизионных угловых и латеральных подвижек для достижения максимальной интенсивности отражения. Сканирование проводилось по углу ω (в плоскости рассеяния) вблизи дифракционного максимума. При исследовании кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ в зависимости от концентрации галлия (в пределах $0 \leq x \leq 1$) диапазон углов Брэгга и длины экстинкции изменялись в диапазоне $\theta_{0012} = 17.08^\circ - 17.47^\circ$ и $L_{ext} = 10.5 - 9.0$ мкм, соответственно. Это соответствует изменению межплоскостного расстояния и увеличению рентгеновской плотности кристалла [122].

Использовался симметричный монохроматор Si (220) с углом Брэгга $\theta_M = 10.644^\circ$, полушириной собственной кривой дифракционного отражения 2.183 угл. с. и коэффициентом отражения σ -поляризованного излучения 0.61. Область засветки исследуемого кристалла ограничивалась щелью $0.1 \times 4 \text{ мм}^2$ для исследования локальных участков кристалла. Для регистрации сигнала использовался сцинтилляционный детектор. Экспозиция в каждой точке составляла 1 с.

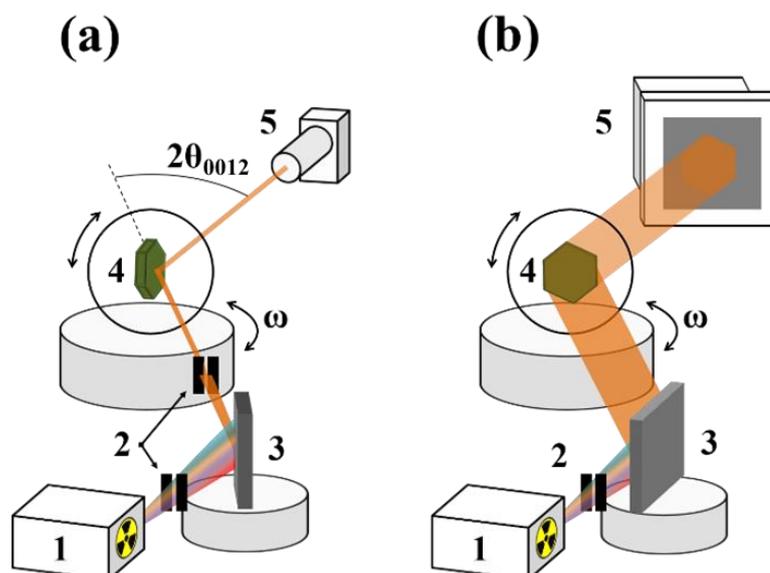


Рисунок 2.10. Двухкристальная схема рентгенодифракционного эксперимента по исследованию степени структурного совершенства кристаллов: (а) – локальных областей образца, (б) – интегрально по объему образца.

Здесь: 1 – рентгеновская трубка, 2 – коллимирующие щели, 3 – монохроматор, 4 – исследуемый кристалл на гониометрической головке, 5 – детектор.

Для визуализации дефектной структуры кристаллов использовался метод рентгеновской топографии. Использовался монохроматор Si (111), с углом Брэгга монохроматора $\theta_M = 6.495^\circ$ и коэффициентом асимметрии 0.1, что позволило уширить исходный рентгеновский пучок для засветки всей поверхности исследуемого кристалла.

Измерения проводились в геометрии Лауэ (на просвет) с использованием рефлекса от отражающей плоскости образца (300), которая перпендикулярна кристаллической пластине. Как показано на рисунке 2.10, кристалл был закреплен на гониометрической головке и ориентирован плоскостями (300) под углом Брэгга к рентгеновскому пучку.

Для каждого образца производилась запись серии кадров с различной отстройкой углового положения кристалла (рисунок 2.10). При исследовании

кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ в зависимости от концентрации Ga угол Лауэ θ_{300} варьировался в пределах $15.40^\circ - 15.61^\circ$ и глубина экстинкции L_{ext} - в пределах 99.9 - 82.3 мкм.

Экспозиция каждого кадра составляла 60 с, что позволяло накопить достаточную статистику для дальнейшей обработки топограмм. Для записанных топограмм была проведена стандартная процедура удалений шумов.

Для исследований в трехкристальной схеме использовался рентгеновский дифрактометр ТРС-К. В качестве анализатора использовался симметричный анализатор Si (220), аналогичный кристаллу-монокроматору. Схема эксперимента представлена на рисунке 2.11.

В трехкристальной схеме сканирование осуществлялось в трех режимах:

- Сканирование по углу ω при фиксированном угле 2θ (ω - сканирование). Такой режим чувствителен к угловой разориентации кристаллической решетки вдоль Q_x , где Q_x – вектор обратной решетки, определяемый выражением [122]:

$$Q_x = (2\Delta\omega - \Delta\theta) \frac{\sin \theta_B}{\lambda}$$

- Синхронизированное сканирование по углам 2θ и ω , причем в каждый момент времени $\omega = 2\theta$ ($\theta - 2\theta$ сканирование). Такой режим чувствителен к изменению параметров кристаллической решетки и соответствует сканированию вдоль Q_z , где Q_z – вектор обратной решетки, определяемый выражением:

$$Q_z = \frac{\Delta\theta \cos \theta_B}{\lambda}$$

- *Картирование обратного пространства.* В этом случае производилось последовательное ω – сканирование и $2\theta - \omega$ – сканирование вблизи рефлекса, соответствующего узлу обратной решетки (в плоскости (Q_x, Q_z)).

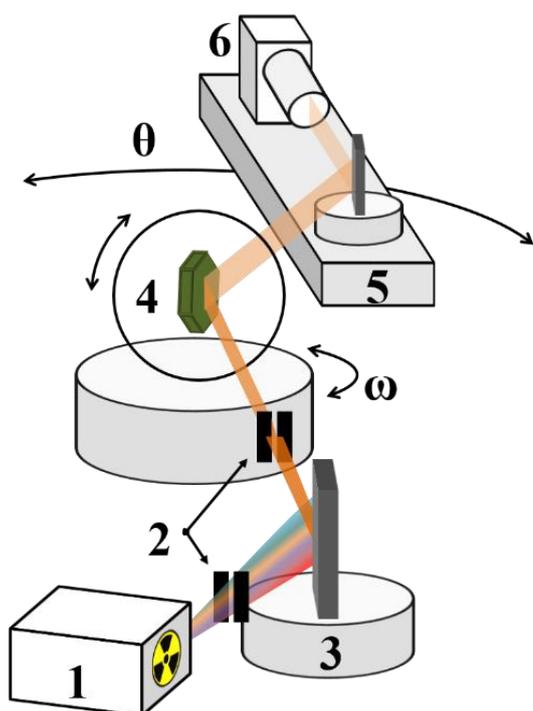


Рисунок 2.11. Трехкристальная схема рентгенодифракционного эксперимента по исследованию степени структурного совершенства кристаллов и получению карт обратного пространства.

Здесь: 1 – рентгеновская трубка, 2 – колимирующие щели, 3 – монокристалл, 4 – исследуемый кристалл на гониометрической головке, 5 – анализатор, 6 – детектор.

Для рентгеновских исследований кристаллов во внешнем магнитном поле был разработан и изготовлен экспериментальный стенд (Рис. 2.12), совместимый со спектрометром ТРС-К и с гониометром, установленным на станции «ФАЗА» Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований. В качестве источников магнитного поля могут быть использованы магнитные прутки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, либо электромагниты. Напряженность поля регулируется за счет изменения расстояния между полюсами магнитов. Напряженность магнитного поля контролировалась датчиком Холла PCE-MFM 3000. Однородность поля в пределах кристалла была не хуже $\pm 15\%$.

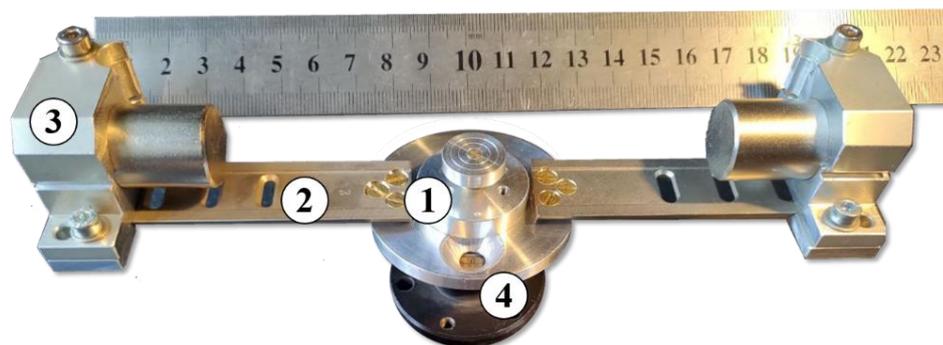


Рисунок 2.12. Экспериментальный стенд для исследования монокристаллов во внешнем магнитном поле. Здесь (1) – съемный столик для крепления образца, (2) – направляющие, которые позволяют регулировать расстояние между полюсами магнитов, (3) – постоянные магниты $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, (4) – поворотная ось с лимбом.

Для аттестации кристаллов на синхротронной станции ID 18 в европейском центре синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция) использовалась установка, принципиальная схема которой представлена на рисунке 2.13.

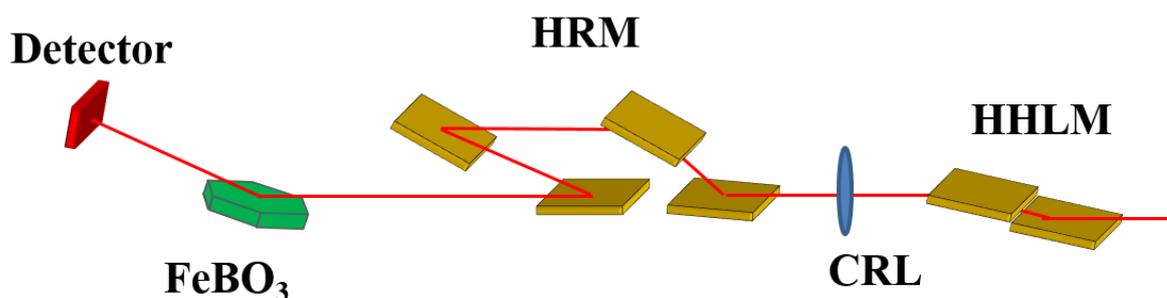


Рисунок 2.13. Схема экспериментальной установки для исследования степени совершенства монокристаллов на станции ядерного резонансного рассеяния ID-18 в Европейском синхротронном центре ESRF (Гренобль, Франция). Здесь HHLM - монохроматор с высокой тепловой нагрузкой, CRL - составная рефракционная линза, HRM - монохроматор высокого разрешения с пропускной способностью 0,5 мэВ. FeBO_3 - исследуемый монокристалл, Detector - лавинный фотодиодный детектор.

Измерения на синхротронной станции ID 18 были выполнены заведующим станцией А.И. Чумаковым.

2.4 Оптическая и электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ

Поперечные срезы (ламели) образцов кристаллов для исследований методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) подготовлены методом фокусированного ионного пучка в двухлучевом растровом электронно-ионном микроскопе Helios Nano Lab 600i. Полученные срезы исследованы в просвечивающем/растровом электронном микроскопе TITAN 80–300 TEM/STEM с корректором сферической аберрации зонда в режимах светлого и тёмного поля при ускоряющем напряжении 300 кВ. В режиме высокоразрешающей просвечивающей растровой микроскопии использовался высокоугловой кольцевой темнопольный детектор электронов.

Морфология поверхности образцов исследовалась путем сканирования растровым электронным микроскопом FEI Quanta 200 3D. Для проведения энергодисперсионных исследований использовался электронный микроскоп FEI Quanta 200 3D с приставкой EDAX Genesis с ускоряющим напряжением 20 кВ. Для отведения заряда образцы фиксировались на предметном столике микроскопа с помощью проводящей клейкой ленты на основе графита.

Электронно – микроскопические исследования выполнены сотрудниками Лаборатории электронной микроскопии ИК РАН А.Л. Васильевым и В.В. Артемовым.

Микрофотографии образцов были получены с помощью оптического микроскопа Olympus BX51 в режимах темного и светлого поля.

2.5 Рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный и рентгеноструктурный анализ

При исследовании монокристаллов, а также продуктов их разложения при высокотемпературном отжиге, применялись различные рентгеновские методы.

Фазовый состав образцов определялся на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ - излучение). Обработка порошковых дифрактограмм производилась в программах “Match!” и “FullProf”. Экспериментальные кривые аппроксимировались суммарным профилем интенсивностей от обнаруженных фаз. Количественное соотношение различных фаз определялось методом Ритвельда.

Рентгенофлуоресцентный анализ выполнен с помощью спектрометра Orbis EDAX в режиме ускоряющего напряжения 30 кВ при 100 мкА. Для исследования состава кристалла использовалась диафрагма диаметром 2 мм, для получения карт пространственного распределения химических элементов – 30 мкм. Для анализа экспериментальных данных использовалось штатное программное обеспечение.

Для рентгеноструктурного анализа на монокристаллах получены полные массивы рентгеновских данных с использованием дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-DW с вращающимся анодом ($\text{Mo}_{K\alpha}$ -излучение) и детектором Rigaku HyPix Arc 150° в диапазоне температур 293 – 403 К. Обработка дифракционных данных проводилось с использованием программного комплекса CrysAlisPro (Rigaku Oxford Diffraction). Кристаллическая структура при всех значениях температуры уточнена в программе Jana2006 [123] в анизотропном гармоническом приближении колебаний атомов.

Для рентгеноструктурного анализа кристаллов FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ эксперимент проведен в диапазоне температур 240 – 400 К с шагом по температуре 5 – 10 К.

При комнатной температуре эксперимент для монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ выполнен на рентгеновском дифрактометре Rigaku Oxford CCD Xcalibur EOS S2.

Определение характеристических температур Дебая выполнено на основе экспериментальных зависимостей параметров атомного смещения U_{eq} от температуры для катионов Fe и В в монокристалле FeVO_3 в приближении Дебая с помощью программного обеспечения DebyeFit [124].

Указательные поверхности тензора теплового расширения на основе данных РСА построены с помощью компьютерной программы Theta to tensor [125].

Рентгеноструктурный анализ на монокристаллах выполнен сотрудниками Лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения ИК РАН Е.С. Смирновой и О.А. Алексеевой.

2.6 Измерения намагниченности

Температурные и полевые зависимости намагниченности кристаллов FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ были измерены в широком диапазоне температур 10 – 400 К с помощью SQUID-магнетометра Quantum Design MPMS XL-5. Температурные измерения намагниченности проводились последовательно в режимах охлаждения в нулевом магнитном поле (zero-field-cooling, ZFC), последующем нагреве во внешнем магнитном поле 100 Э (field-heating, FH) и охлаждения во этом же магнитном поле (field-cooling, FC).

Измерения выполнены с.н.с. Лаборатории криогенной техники Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН А.В. Богачем.

Глава 3. Выращивание и первичная характеристика монокристаллов на основе бората железа

3.1 Синтез и структурная стабильность монокристаллов

3.1.1 Выращивание кристаллов $FeVO_3$, $^{57}FeVO_3$ и $Fe_{1-x}Ga_xVO_3$

Для синтеза кристаллов тщательно просушенная и перемолотая шихта состава Fe_2O_3 – 5.73 масс. %, PbO – 29.31 масс. %, PbF_2 – 13.73 масс. %, B_2O_3 – 51.23 масс. % мелкими порциями наплавлялась в платиновый тигель, на который затем последовательно были надеты платиновые сетка (см. рисунок 3.1 и 3.2, слева) и тигель-крышка. Закрытый тигель с раствор-расплавом упаковывался в кирпичный шамотный контейнер (см. рисунок 3.1, справа) и помещался в безградиентную зону шахтной печи.



Рисунок 3.1. Тигель с сеткой (слева) и с тиглем-крышкой, частично упакованный в шамотный контейнер (справа)

Температурный режим в печи включал следующие этапы (см. рисунок 3.2):

- a. Нагрев с целью плавления компонент.
- b. Резкие изменения температуры, во время которых происходит гомогенизация расплава.

с. Плавное охлаждение, во время которого происходит зародышеобразование и рост кристаллов.

d. Остывание печи.

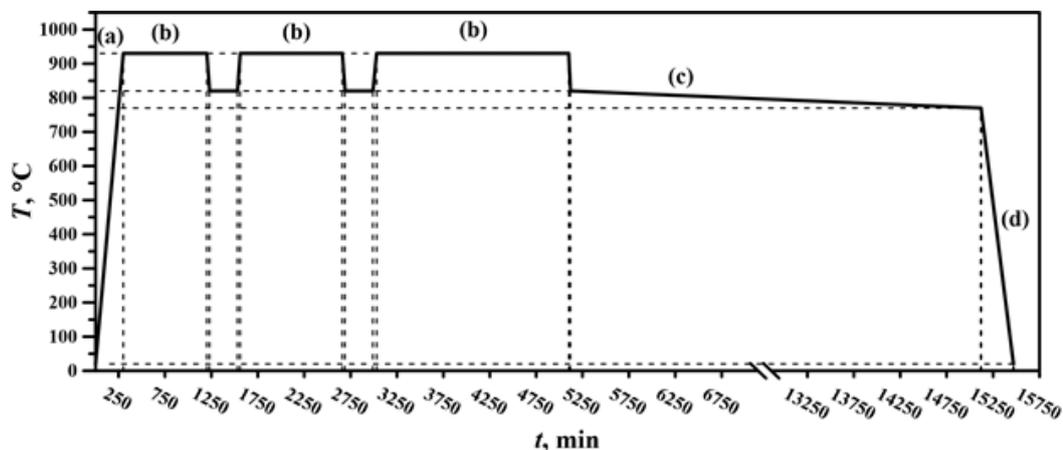


Рисунок 3.2. График температурного режима в ростовой печи.

После этапа «с» контейнер с тиглем переворачивался на 180° по вертикальной оси, и жидкий расплав переливался в тигель - крышку. Синтезированные образцы оказывались на платиновой сетке и на стенках тигля (см. рисунок 3.3, справа).



Рисунок 3.3. Тигель с наплавленным раствор-расплавом (слева); результат кристаллизации (справа).

После выщелачивания тигля в 20% растворе азотной кислоты, извлекались кристаллы в виде тонких пластин с линейными размерами до 7-8 мм в базисной плоскости и до 0,1 - 0,15 мм в толщину. Более мелкие образцы имели правильную (гексагональную) форму (см. рисунок 3.4), крупные имели вид пластин неправильной формы.

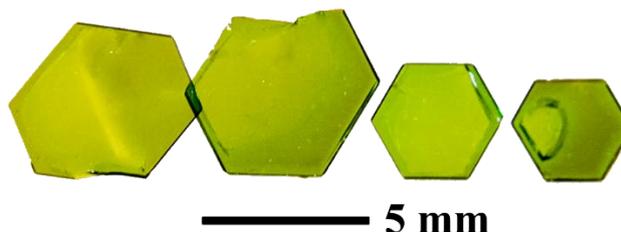


Рисунок 3.4. Примеры синтезированных образцов FeVO_3 .

Для синтеза кристаллов $^{57}\text{FeVO}_3$ использовался реактив оксида железа $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$, обогащенный по изотопу ^{57}Fe до 95 %. Для экономии дорогостоящего реактива использовался способ многократного использования раствор-расплава при синтезе монокристаллов. Этот способ заключается в следующем: после проведенной раствор-расплавной кристаллизации среди синтезированных монокристаллов $^{57}\text{FeVO}_3$ отбирают образцы без видимых дефектов, размером не менее 5 мм в поперечнике. Другие кристаллы растворялись мелкими порциями в оставшемся раствор-расплаве (слитом в тигель-крышку) при температуре 900°C . Стехиометрия расплава контролировалась с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. После насыщения расплава проводились повторные кристаллизация по методике, описанной выше.

Для выращивания кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ соотношение реагентов в шихте составляло: $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3) - 5.73$ масс. %, $\text{PbO} - 29.31$ масс. %, $\text{PbF}_2 - 13.73$ масс. %, $\text{V}_2\text{O}_3 - 51.23$ масс. %. Количество оксидов Fe_2O_3 и Ga_2O_3 варьировалось для получения кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ с заданной концентрацией галлия x . Три миниатюрных тигля с различной концентрацией компонент помещались одновременно в контейнер из

огнеупорного кирпича, а затем в ростовую печь. Температурный режим в печи был аналогичный представленному на рисунке 3.2, за исключением этапа слива расплава. В процессе синтеза кристаллизационный расплав не сливался. Образцы после окончания процесса выщелачивались из остывшего раствор-расплава в 20% растворе азотной кислоты. В результате получены кристаллы с размерами до 4-5 мм в базисной плоскости и до 50-100 мкм в толщину.

3.1.2 Первичная характеристика образцов

Известно, что концентрация галлия в выращенных кристаллах $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ может отличаться от концентрации, заданной в кристаллообразующей шихте [60]. В этой связи кристаллы всех составов предварительно исследовались с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА). Зависимость концентрации Ga в монокристаллах от содержания элементов в шихте приведена на рисунке 3.5.

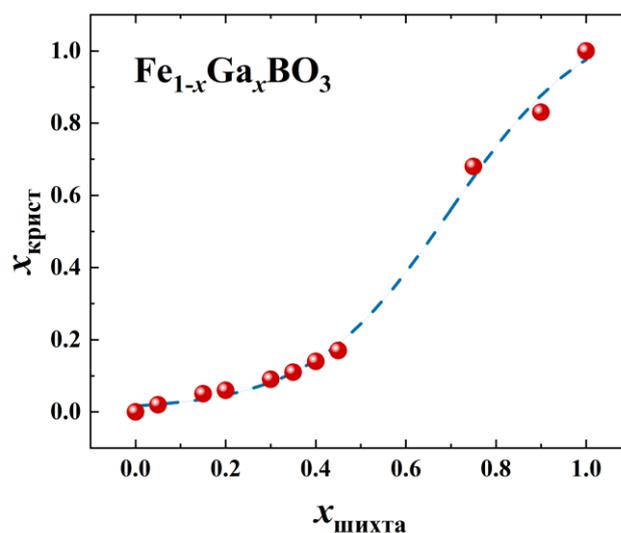


Рисунок 3.5. Зависимость концентрации Ga в кристалле ($x_{\text{крист}}$) от его концентрации в кристаллообразующей шихте ($x_{\text{шихта}}$) по данным рентгенофлуоресцентного анализа.

Известно, что при синтезе кристаллов «смешанного» состава отклонения параметров кристаллизации от заданной программы приводят к появлению зонарной структуры в кристалле, за счет периодического изменения концентрации захватываемой примеси [66]. Как видно из рисунка 3.6, распределение элементов Fe и Ga в синтезированном кристалле $\text{Fe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}\text{VO}_3$ гомогенно (в пределах разрешающей способности метода РФЛА). Это позволяет сделать вывод о стабильности поддержания параметров кристаллизации в процессе ростовых экспериментов.

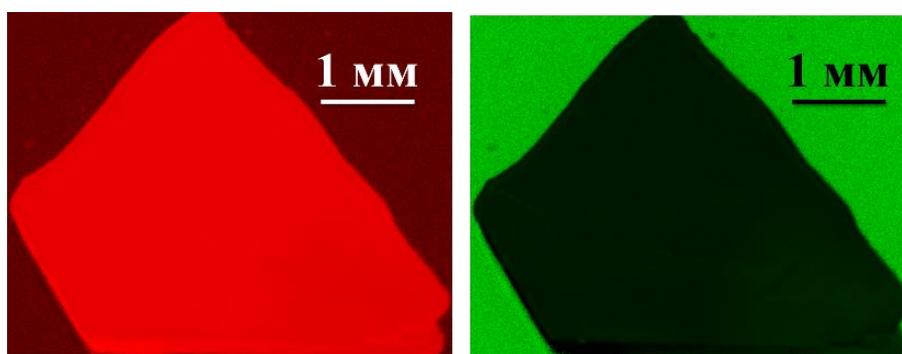


Рисунок 3.6. Карты пространственного распределения железа (слева) и галлия (справа), полученные для кристалла $\text{Fe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}\text{VO}_3$, полученные методом рентгенофлуоресцентного анализа.

3.2 Структурная стабильность кристаллов FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$

3.2.1 Структурные фазовые превращения в борате железа FeVO_3 при высокотемпературном отжиге

На рисунке 3.7 представлены рентгеновские дифрактограммы бората железа, а также бората железа, подвергнутого высокотемпературной обработке (отжигу) при различных режимах.

Согласно данным РФА, после отжига при температуре 800°C в образцах, помимо FeVO_3 обнаруживается фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В образцах, отожженных при 1000°C – преобладает фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также присутствует оксид бора B_2O_3 , содержание которого уменьшается с увеличением времени отжига. Эти

структурные изменения связаны с потерей оксида бора в процессе инконгреунтного плавления бората железа [1].

Характер трансформаций фаз определяется не только температурой, но и временем изотермической выдержки при отжиге. Нами установлено, что после отжига при температуре 800°C концентрация фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ растет с увеличением времени отжига.

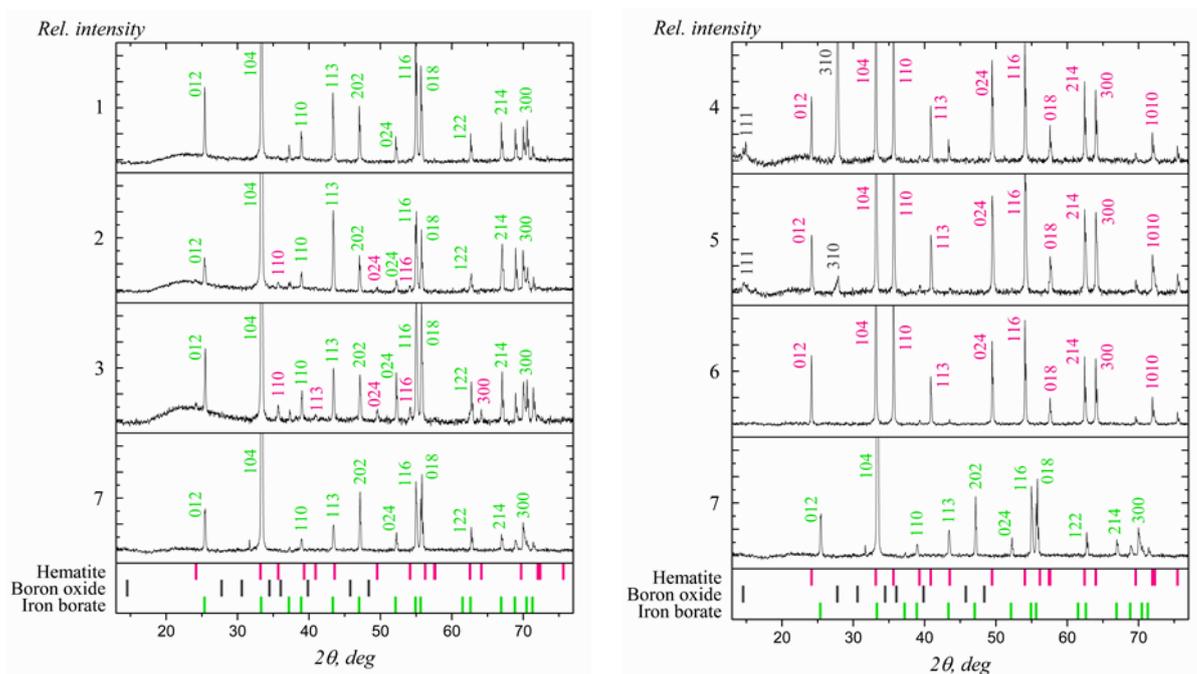


Рисунок 3.7. Рентгеновские дифрактограммы FeBO_3 , отожженного при 800°C (1,2,3) и 1000°C (4,5,6) в течение 0,5, 2 и 4 часов, соответственно, а также до отжига (7)

На рисунке 3.8 представлены мёссбауэровские спектры образцов, полученные при комнатной температуре. Спектры бората железа, отожженного при 800°C, можно разложить на две магнитные компоненты (секстеты), отвечающие различным неэквивалентным состояниям ионов железа в образце. Секстет со сверхтонкими параметрами изомерного сдвига $\delta = 0.394 \pm 0.004$ мм/с, квадрупольного сдвига $\varepsilon = 0.188 \pm 0.004$ мм/с и магнитного поля на ядре $H_{\text{hf}} = 336.254 \pm 0.014$ кЭ, соответствует ионам Fe^{3+} в фазе бората железа FeBO_3 . Секстет с параметрами $\delta = 0.370 \pm 0.018$ мм/с, $\varepsilon = -0.195 \pm 0.018$ мм/с и

$H_{\text{hf}} = 516.61 \pm 0.25$ кЭ соответствует ионам Fe^{3+} в фазе гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Установлено, что содержание гематита составило 0.7, 2.7, 8.2 (± 0.2) масс.% при времени высокотемпературной выдержки 0.5, 2 и 4 часа, соответственно. Анализ мёссбауэровских спектров образцов, отожжённых при 1000°C , показал наличие только фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ независимо от времени выдержки, см. рисунок 3.8(б).

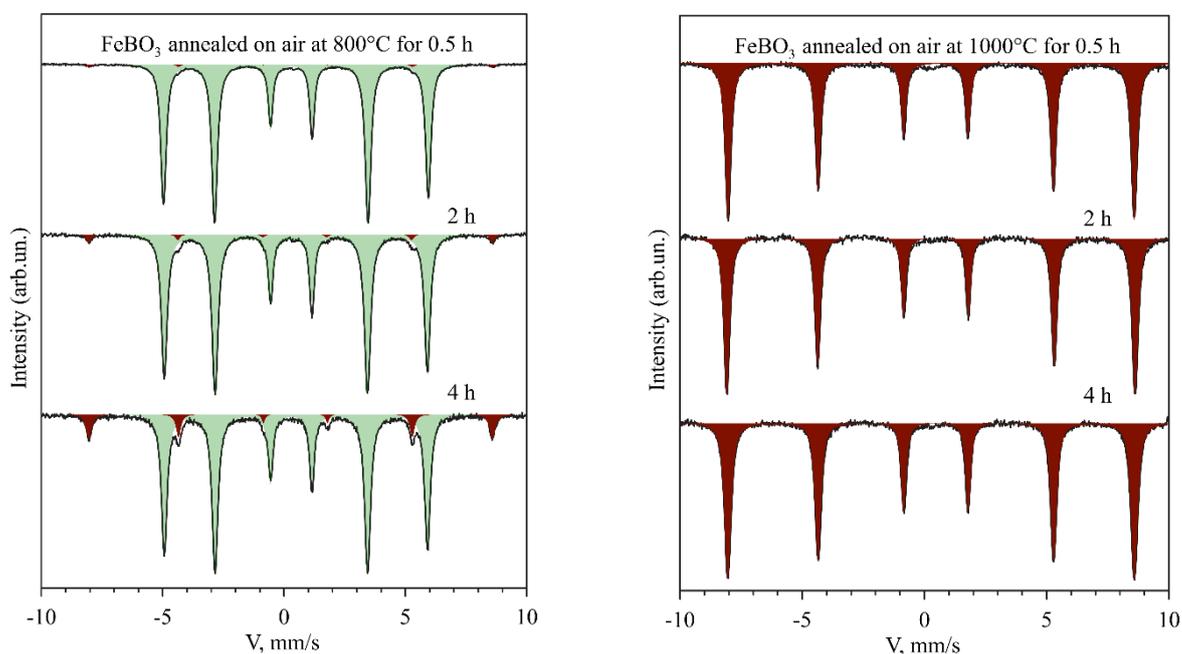


Рисунок 3.8. Мёссбауэровские спектры FeBO_3 , отожженного при 800°C (а) и 1000°C (б) в течение 0.5, 2 и 4 часов (верхняя, средняя и нижняя линия, соответственно). Зеленым цветом закрашены парциальные спектры, соответствующие фазе FeBO_3 , красным цветом - соответствующие фазе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Интересным представляется обнаруженный эффект образования микрокристаллов бората железа, FeBO_3 , см. рисунок 3.9 (слева), и ортобората железа, Fe_3BO_6 , см. рисунок 3.9 (справа), как продуктов твердофазного синтеза из компонент разложения кристалла. Эти фазы не были обнаружены в ходе мёссбауэровских и рентгеновских измерений, по всей видимости, ввиду малых

концентраций. Процесс трансформации кристаллических фаз начинается на поверхности и распространяется вглубь кристалла.

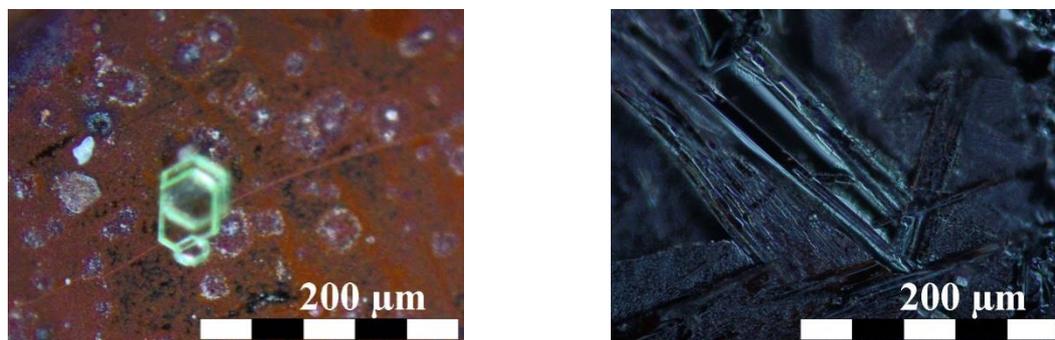


Рисунок 3.9. Микрокристаллы на поверхности бората железа, отожженного в течение 2 часов при 800°C (слева) и 1000°C (справа), характерные по форме и цвету для фаз FeVO_3 и Fe_3VO_6 , соответственно.

3.2.2 Влияние допирования галлием на структурную стабильность кристаллов FeVO_3

На рисунке 3.10 приведены микрофотографии исходных кристаллов FeVO_3 (а), а также кристаллов FeVO_3 после отжига при 800°C (б) 1000°C (в). Изменения поверхности монокристалла бората железа при отжиге, как было написано выше, связано с образованием новых кристаллических фаз.

Из рисунка 3.10 (д) видно, что на рентгеновских дифрактограммах образца FeVO_3 после отжига при температуре 800°C, наряду с рефлексами фазы FeVO_3 , появляются новые рефлексы с углами $2\theta = 35.68^\circ, 49.58^\circ, 54.18^\circ$, соответствующие отражениям от плоскостей (110), (024), (116) фазы гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (группа симметрии $R\bar{3}c$). Расчет по методу Ритвельда показал, что концентрация новой фазы в этом образце составляет 10.1 масс.%.

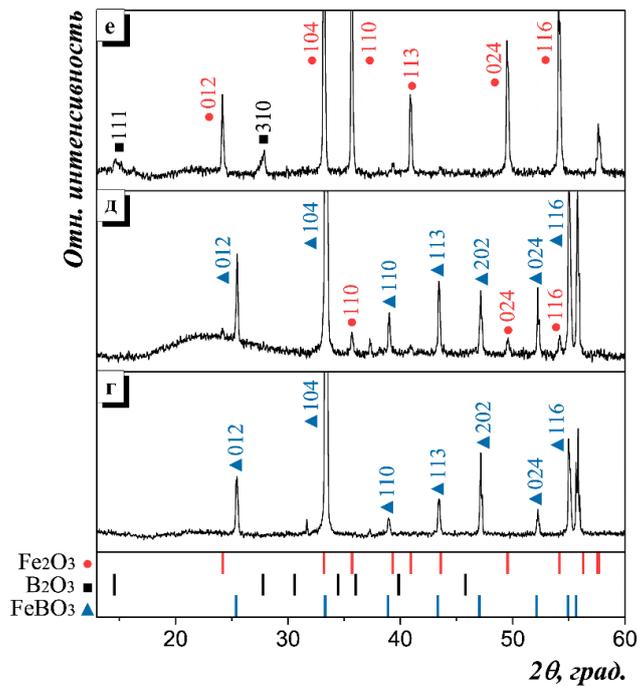
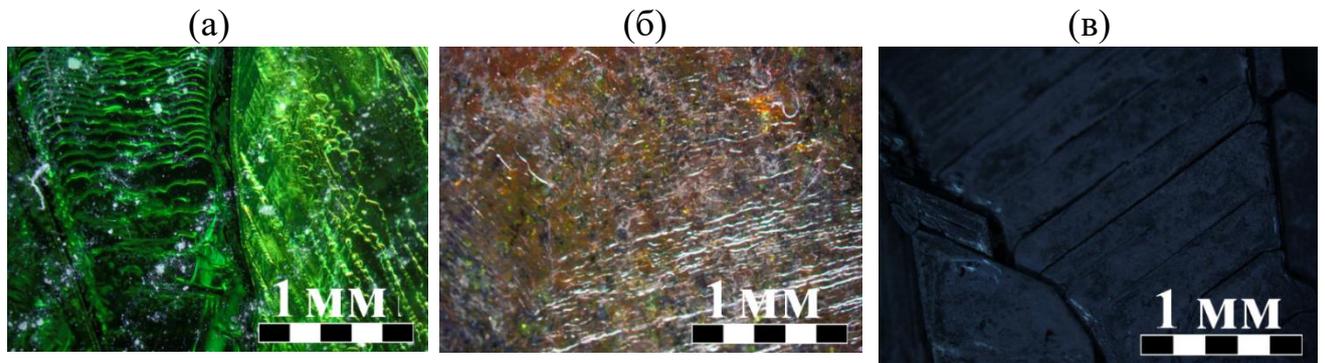


Рисунок 3.10. Микрофотографии (а,б,в) и рентгеновские дифрактограммы (г,д,е) кристаллов FeVO_3 до отжига, а также отожженных в течение 4 часов при 800°C и 1000°C , соответственно.

После отжига образца FeVO_3 при 1000°C фаза бората железа полностью исчезает и преобладающей новой фазой является гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рисунок 3.10, е). Кроме того, обнаружены рефлексы с $2\Theta = 24.18^\circ, 33.25^\circ, 35.68^\circ$, которые могут быть связаны с наличием в образце кубической модификации B_2O_3 , описанной в [126].

При отжиге монокристаллов бората галлия GaVO_3 изначально прозрачные кристаллы приобретали «молочный» цвет (рисунок 3.11).

Данные рентгеновского анализа показывают, что при отжиге происходит постепенная перекристаллизация образца GaVO_3 в моноклинную фазу оксида галлия $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (пространственная группа $C_{2/m}$). Как видно из рисунка 3.11 (д), на дифрактограмме GaVO_3 , отожженного при 800°C , кроме рефлексов исходной фазы присутствуют также отражения с брэгговскими углами $2\Theta = 30.11^\circ, 31.75^\circ, 35.27^\circ$, соответствующие плоскостям (400), (202), (111) фазы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Установлено, что содержание фаз GaVO_3 и $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в образце, отожженном при 800°C , составляет 93,4 и 6,6 масс. %, соответственно. После отжига при 1000°C кристалл GaVO_3 полностью трансформируется в фазу $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$; кроме того наблюдаются следы фазы V_2O_3 (рисунок 3.11).

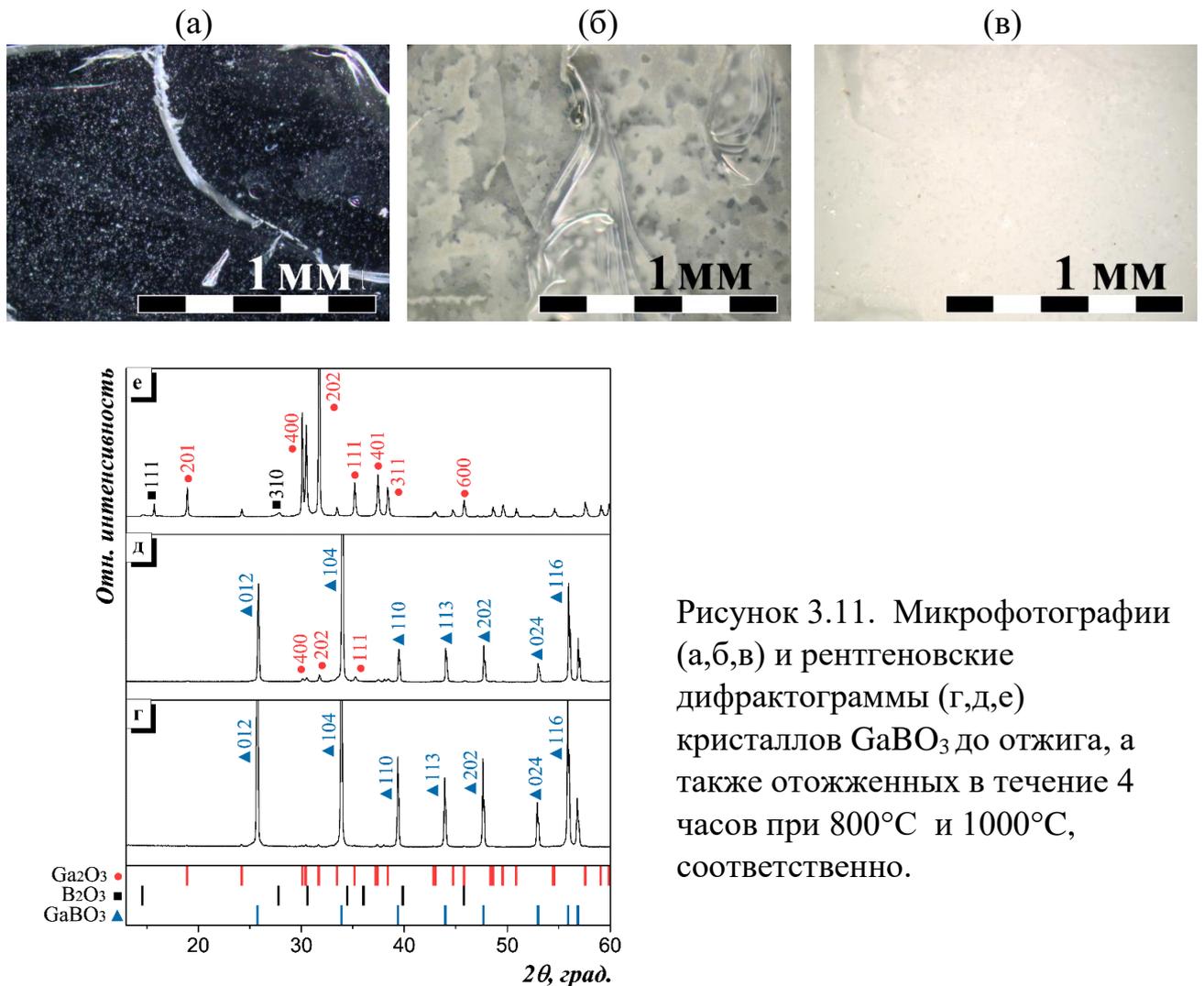


Рисунок 3.11. Микрофотографии (а,б,в) и рентгеновские дифрактограммы (г,д,е) кристаллов GaVO_3 до отжига, а также отожженных в течение 4 часов при 800°C и 1000°C , соответственно.

Отметим, что наличие небольших концентраций оксида галлия (0,6 масс.%) в неотожженном образце связано с возможными остатками компонентов раствора-расплава на поверхности монокристаллов.

Как видно на микрофотографиях рисунка 3.12, на поверхности кристалла $\text{Fe}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{VO}_3$ после отжига при 800°C остаются единичные участки, характерные для исходного неотожженного кристалла. При более высоких температурах отжига изменение морфологии охватывает всю поверхность образца.

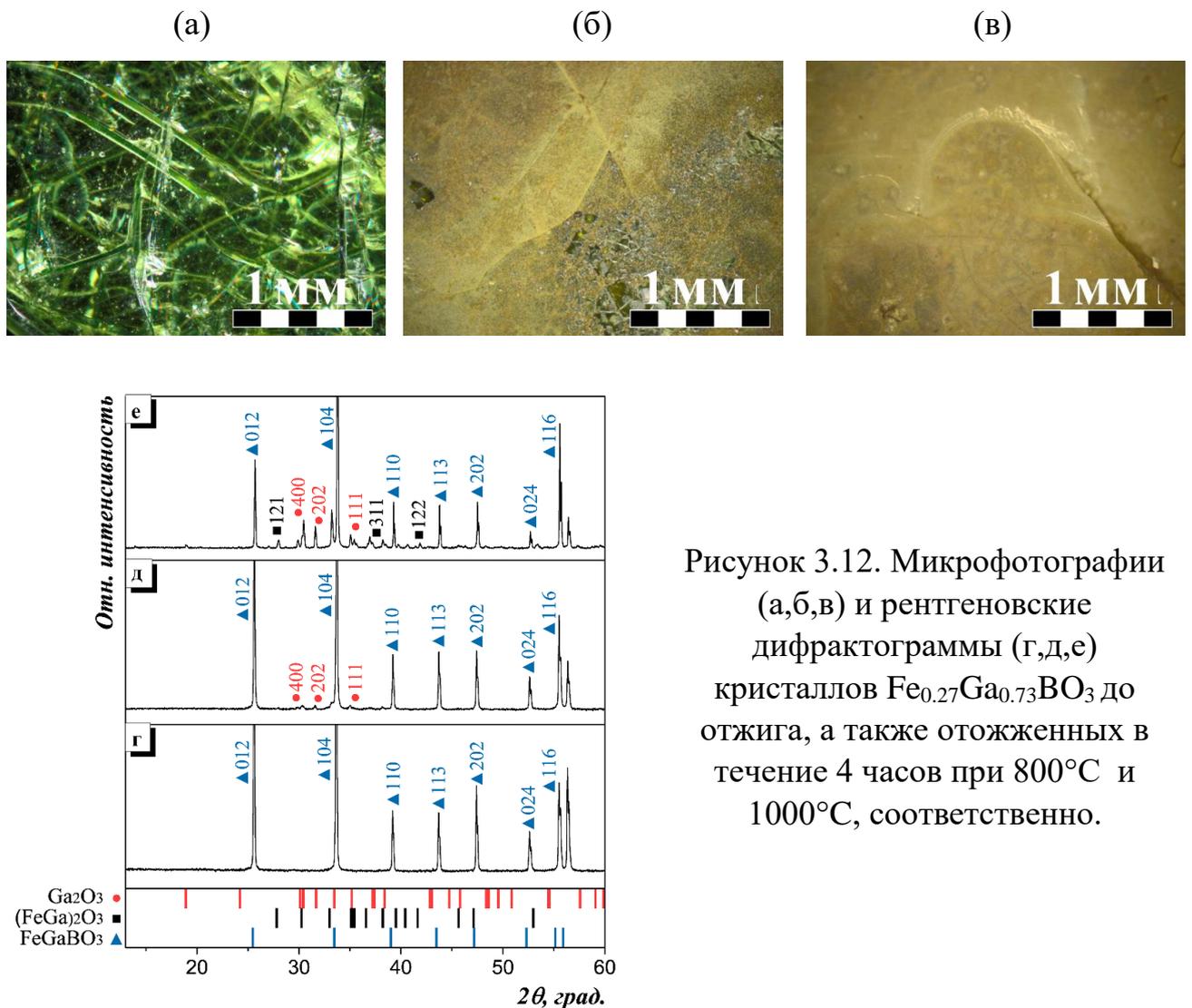


Рисунок 3.12. Микрофотографии (а,б,в) и рентгеновские дифрактограммы (г,д,е) кристаллов $\text{Fe}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{VO}_3$ до отжига, а также отожженных в течение 4 часов при 800°C и 1000°C , соответственно.

На рентгеновской дифрактограмме образца $\text{Fe}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{VO}_3$, отожжённого при 800°C (рис. 3.12, д), наблюдается появление рефлексов с $2\theta = 30.11^\circ$,

31.75°, 35.27°, характерных для фазы β -Ga₂O₃. Установлено, что концентрация этой фазы, согласно расчетам по методу Ритвельда, составляет 4,5 масс. %.

На дифрактограмме образца Fe_{0.27}Ga_{0.73}VO₃, отожженного при 1000°C, наиболее интенсивные дифракционные отражения принадлежат исходной фазе (рисунок 3.12, е). Также присутствуют отражения с углами $2\Theta = 30.11^\circ, 31.75^\circ, 35.27^\circ$, отвечающие плоскостям (400), (202), (111) фазы β -Ga₂O₃, которые наблюдались после отжига при 800°C. Кроме того, на дифрактограмме появились новые рефлексы на углах $2\Theta = 27.98^\circ, 36.95^\circ, 41.86^\circ$, которые соответствуют плоскостям (121), (311), (122), характерным для моноклинной фазы (*Pc2₁n*) смешанного оксида (Fe,Ga)₂O₃. По нашим оценкам, содержание фаз β -Ga₂O₃ и (Fe,Ga)₂O₃ в этом образце составляет 17,1 и 22,4 масс. %, соответственно.

Таким образом, полученные результаты указывают, что кристаллы смешанного состава Fe_{0.27}Ga_{0.73}VO₃ демонстрируют большую устойчивость к воздействию высоких температур по сравнению с кристаллами FeVO₃ и GaVO₃. Так, после отжига при температуре 1000°C в образце Fe_{0.27}Ga_{0.73}VO₃ содержится 60,4 масс. % исходной фазы, в то время как отжиг кристаллов FeVO₃ и GaVO₃ при аналогичных режимах приводит к их полной трансформации в другие кристаллические фазы.

3.2.3 Влияние химической среды отжига на структурную стабильность кристаллов FeVO₃

Для исследования влияния различной среды, на характер структурных трансформаций при отжиге кристаллов FeVO₃, нами были проведены эксперименты при отжиге в атмосфере воздуха, аргона и водорода.

После отжига при 800°C мелкодисперсные образцы FeVO₃ приобрели в атмосфере воздуха и аргона бурый цвет, а в атмосфере водорода – черный. Образцы FeVO₃, отожженные при 1000°C, плотно «спекались» между собой и имели «металлический» темный цвет, независимо от среды отжига.

На рисунке 3.13 приведены результаты сканирования поверхности образцов растровым электронным микроскопом. Изначально образцы FeVO_3 содержали зерна со сравнительно гладкой поверхностью (рисунок 3.13, а). После отжига на воздухе и в потоке аргона при 800°C зерна сохраняли видимую целостность, однако их поверхность была покрыта множественными кристаллитами произвольной формы (рисунок 3.13, б,с). Зерна образцов, отожженных при 800°C в потоке водорода, представляли собой оплавленную пористую структуру (рисунок 3.13, д), которая состояла из отдельных включений с характерным размером порядка 5 мкм. Можно сделать вывод, что структурные изменения наиболее выражены при отжиге кристаллов в потоке водорода, значительно менее выражены при отжиге на воздухе, и совсем незначительны при отжиге в потоке аргона.

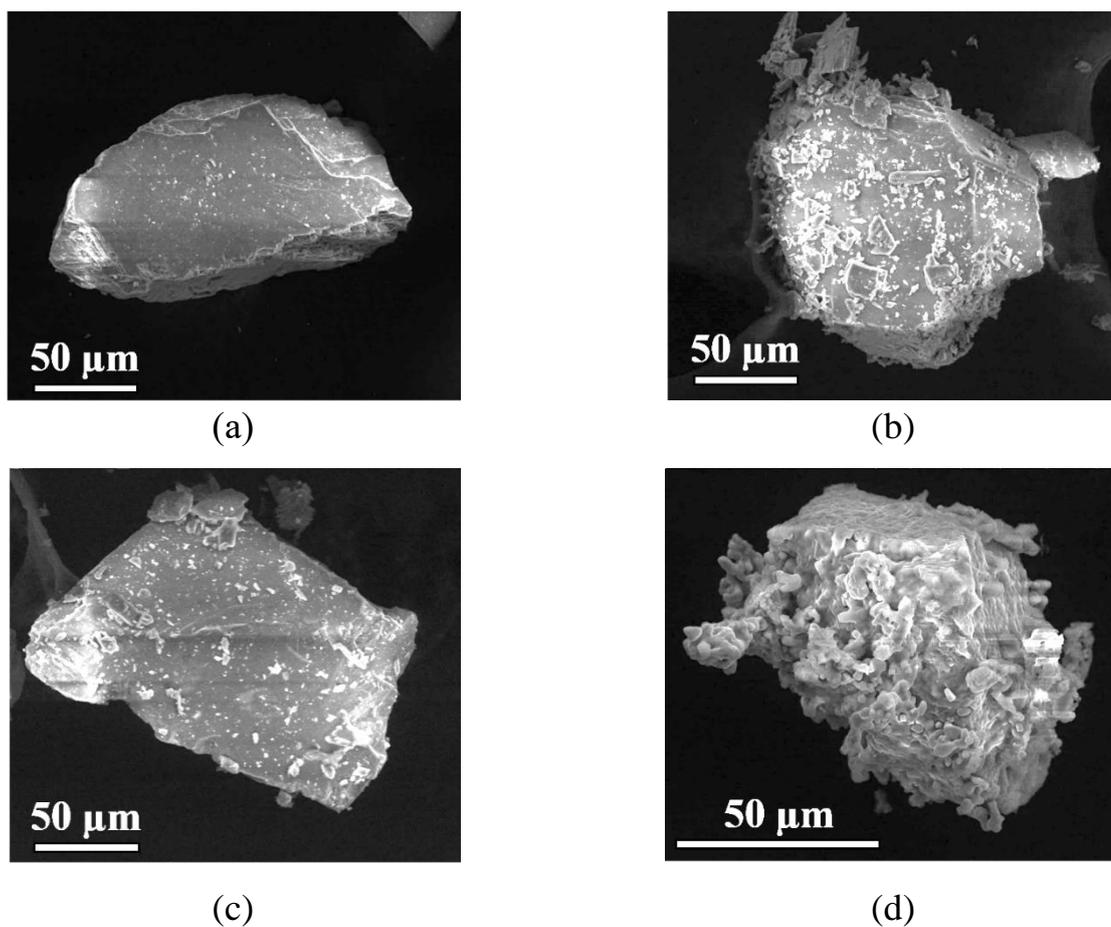


Рисунок 3.13. Изображения растровой электронной микроскопии. Поверхность кристаллов FeVO_3 до отжига (а), а также отожженных при 800°C в атмосфере воздуха (б), аргона (в) и водорода (г).

РФА – исследованиями подтверждается, что исходные кристаллы бората железа не содержали побочных кристаллических фаз (рисунок 3.14). Методом РФА установлено, что в образце FeBO_3 отожженном на воздухе при температуре 800°C , помимо фазы FeBO_3 , содержится также фаза гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ее концентрация составляет 13.5 масс.% (см. рисунок 3.14,b).

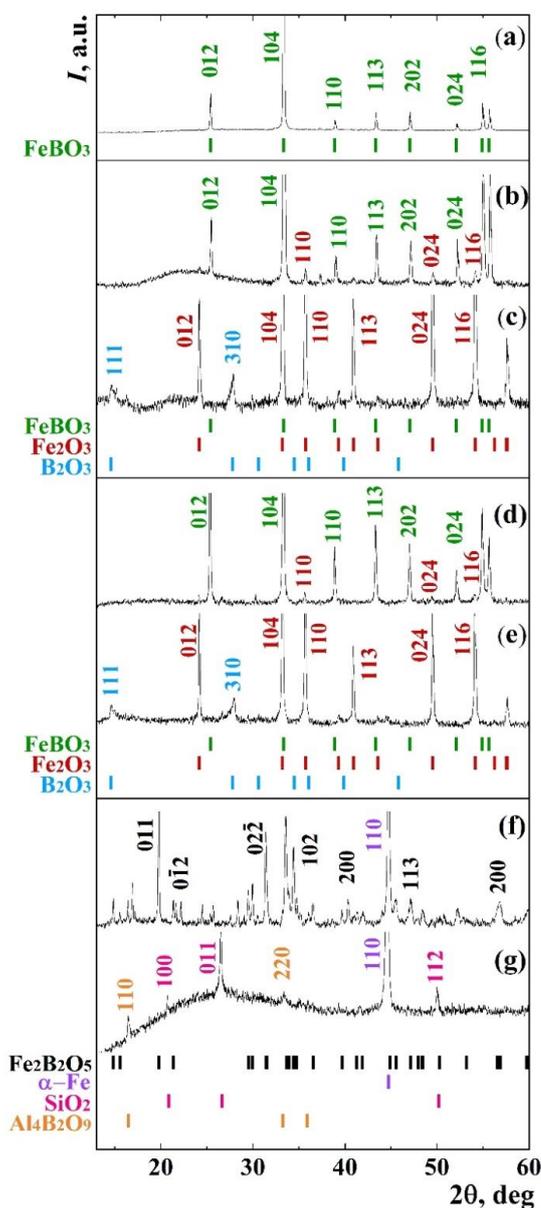


Рисунок 3.14. Рентгеновские дифрактограммы ($\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) образцов FeBO_3 до отжига (a), а также отожженных при 800°C и 1000°C в атмосфере воздуха (b, c), аргона (d, e) и водорода (f, g).

На рисунке 3.14,d показана дифрактограмма образцов FeBO_3 , отожженных в потоке аргона при 800°C . Появление новых рефлексов свидетельствует о присутствии фазы гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, как это наблюдалось

при отжиге на воздухе. Однако, объём фазы гематита в этом случае составляет 9,9 масс. %, что заметно меньше, чем в образце, отожженном на воздухе при аналогичной температуре. Это позволяет заключить, что в случае отжига в потоке аргона структурные трансформации в кристаллах FeVO_3 менее выражены, чем при отжиге на воздухе. Это хорошо согласуется с данными РЭМ (см. рисунок 3.13).

В образцах бората железа, отожженных в потоке аргона при 1000°C преобладает фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также содержатся небольшие концентрации фазы V_2O_3 (см. рисунок 3.14,е).

После отжига при 800°C в потоке водорода исходной фазы FeVO_3 в исследованных образцах не обнаружено (см. рисунок 3.14,ф). Преобладающей является фаза $\text{Fe}_2\text{V}_2\text{O}_5$ (80.4 масс. %) [127; 128]. Пироборат $\text{Fe}_2\text{V}_2\text{O}_5$, является изоструктурным минералу суантиту ($\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_5$, пр. гр. $P\bar{1}$), в котором ионы железа находятся в двухвалентном состоянии [127], в отличие от FeVO_3 , где железо трехвалентно. Кроме того, в этом образце обнаружена фаза металлического железа $\alpha\text{-Fe}$ (пр. гр. $Im\bar{3}m$), концентрация которой составляет 19.6 масс. %.

На рентгеновской дифрактограмме образцов FeVO_3 , отожженных в потоке водорода при 1000°C (см. рисунок 3.14,г), наиболее интенсивные отражения связаны с фазой $\alpha\text{-Fe}$. Кроме того, расчет индекса кристалличности показал наличие в этом образце аморфной составляющей в количестве около 42 масс. %, которая не индицируется методом РФА. Отметим, что по результатам энергодисперсионных (ЭДС) исследования установлено наличие примесей Al и Si (см. рисунок 3.15) (появление в ЭДС-спектре линии углерода ($E = 0,28$ кэВ) связано с методикой крепления образца при исследовании). В этой связи, рефлексы с $2\theta = 20.88^\circ, 26.66^\circ, 50.15^\circ$ и $2\theta = 16.61^\circ, 33.53^\circ$ на рентгеновской дифрактограмме (см. рисунок 3.14,г) мы интерпретируем как связанные с фазами SiO_2 и $\text{Al}_4\text{V}_2\text{O}_9$. По-видимому, эти фазы возникли в результате транспортных процессов между исходными кристаллами FeVO_3 , сапфировой

кюветой и оснасткой печи, при высокой температуре в восстановительной атмосфере.

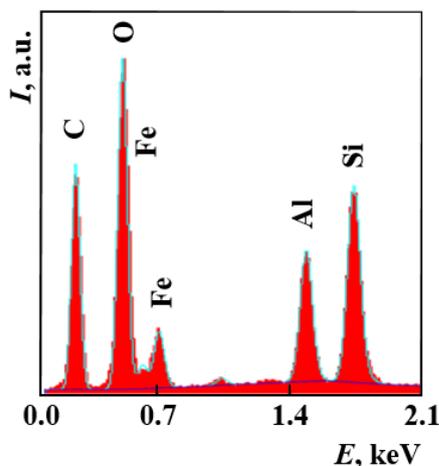


Рисунок 3.15. Рентгеновский ЭДС-спектр экспериментальных образцов FeVO_3 , отожженных при 1000°C в протоке водорода.

В мёссбауэровских спектрах образцов, отожженных в протоке водорода при 800°C , компонент исходной фазы FeVO_3 не содержится (см. рисунок 3.16). Обнаружено, что преобладающей компонентой спектра является секстет с параметрами изомерного сдвига, квадрупольного расщепления и магнитного сверхтонкого поля $\delta = 0.004 \pm 0.001$ мм/с, $\varepsilon = 0.00 \pm 0.01$ мм/с и $H_{hf} = 330.06 \pm 0.01$ кЭ, соответственно. Эти параметры отвечают фазе металлического железа $\alpha\text{-Fe}$ (пр. гр. $I\bar{m}\bar{3}m$). Кроме того, в этом образце появляются парамагнитные дублетные компоненты с параметрами изомерного сдвига $\delta = 1.044 \pm 0.001$ мм/с и 1.215 ± 0.001 мм/с, характерными для ионов Fe^{2+} . Можно предположить, что они могут отвечать фазе пиробората $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$, изоструктурной суантиту (пр. гр. $P\bar{1}$).

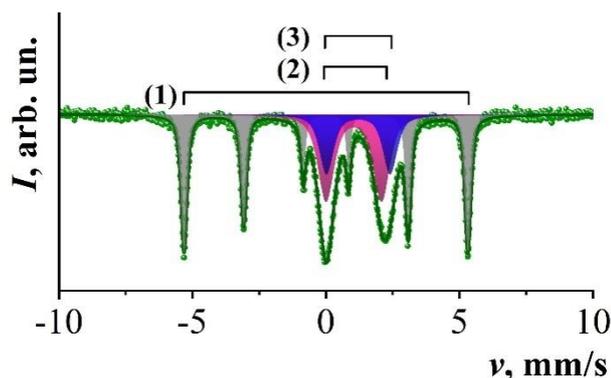


Рисунок 3.16. Мёссбауэровский спектр экспериментальных образцов FeVO_3 , отожженных при 800°C в протоке водорода.

Отметим, что пироборат $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$, является малоизученным материалом, который, в то же время, весьма перспективен с точки зрения его практического применения [127; 128]. Синтез этого кристалла до сих пор связан с определенными технологическими трудностями. В настоящей работе показано, что фаза $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$ в значительном количестве появляется после отжига бората железа при описанных выше условиях.

Краткие выводы по главе 3

В результате ростовых экспериментов получены монокристаллы FeVO_3 , $^{57}\text{FeVO}_3$ и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) в виде базисных пластин. В кристаллах твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ определено фактическое соотношение атомов железа и галлия в зависимости от их концентрации в кристаллообразующей шихте, изучена гомогенность распределения химических элементов по образцу [A1-A4].

Показано, что при воздействии высоких температур в структуре кристаллов FeVO_3 наступают необратимые изменения, связанные с образованием новых кристаллических фаз, состав которых сильно зависит от газовой среды при отжиге. По результатам рентгеновского фазового анализа и мёссбауэровской спектроскопии установлено, что отжиг на воздухе или в потоке аргона при температуре 800°C ведет к частичной, а при 1000°C - к

полной перекристаллизации бората железа в фазу гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Отжиг в потоке водорода при 800°C ведет к полной трансформации FeVO_3 в фазы $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и $\alpha\text{-Fe}$, а при температуре 1000°C – в фазу $\alpha\text{-Fe}$ и аморфную составляющую [A5- A7].

Установлена бóльшая устойчивость кристаллов смешанного состава $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ к воздействию высоких температур по сравнению с кристаллами «чистых» фаз FeVO_3 и GaVO_3 [A6].

Глава 4. Кристаллическая структура FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$

4.1. Рентгеноструктурный анализ кристаллов FeVO_3 в диапазоне температур 293 – 403 К

В Главе 1 указывалось, что кристаллическая структура бората железа ранее была уточнена при комнатной температуре с использованием монокристалла FeVO_3 , выращенного из газовой фазы. в

Атомная структура кристаллов FeVO_3 описывается пространственной группой $R\bar{3}c$. Атомы железа окружены ионами кислорода и формируют октаэдры FeO_6 . Как показано на рисунке 4.1, октаэдры, соответствующие атомам железа из двух магнитных подрешеток, имеют противоположную ориентацию вдоль оси c (или $[001]$).

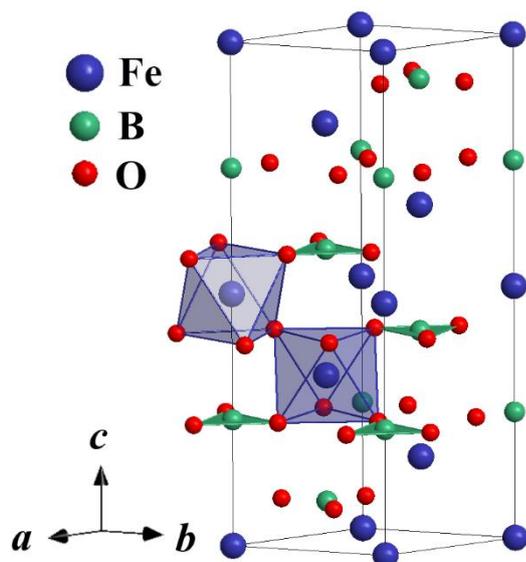


Рисунок 4.1.
Кристаллическая структура FeVO_3 . Показаны октаэдры FeO_6 в соседних (относительно оси c) слоях.

В рамках настоящей работы был произведен рентгеноструктурный анализ монокристаллов FeVO_3 в диапазоне температур 293 – 403 К, т.е. выше и ниже точки магнитного фазового перехода ($T_N = 348$ К).

Для наглядного анализа картины дифракционного отражения (в пространстве обратной решетки) удобно пользоваться геометрической конструкцией, называемой сферой Эвальда (или сферой отражения) [66]. В

частности, известно, что симметрия в расположении максимумов дифракционного отражения на сечении сферы Эвальда соответствует точечной группе симметрии кристалла в данном направлении [66].

На рисунке 4.2 показаны сечения измеренной дифракционной картины плоскостью $l=0$ для кристалла FeVO_3 , полученные при различных температурах. Можно видеть, что выше T_N не обнаруживается дополнительных рефлексов, что говорит о сохранении точечной группы симметрии.

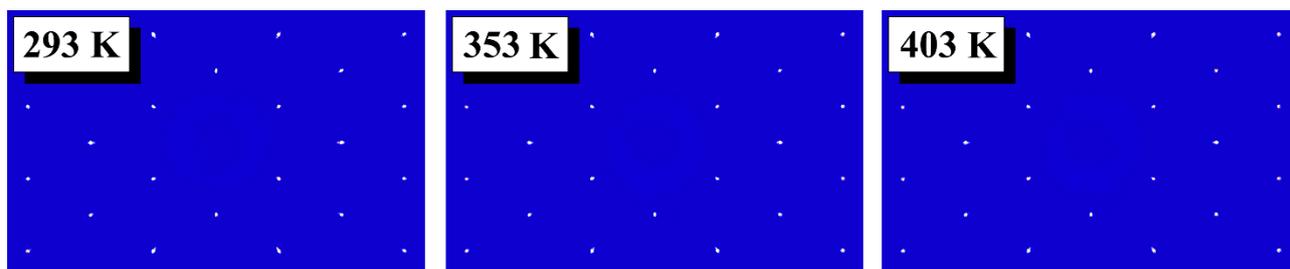


Рисунок 4.2. Сечения измеренной дифракционной картины плоскостью $l=0$ для монокристалла FeVO_3 при различных температурах.

На рисунке 4.3 показана температурная зависимость параметров элементарной ячейки. Параметры гексагональной ячейки естественным образом увеличиваются по мере нагрева кристалла. При этом параметр c является более чувствительным к повышению температуры, его значение составляет $14.4777(1) \text{ \AA}$ при 293 K и $14.5004(1) \text{ \AA}$ при 403 K . Параметр a в указанном диапазоне температур изменяется от $4.6236(1) \text{ \AA}$ до $4.6269(1) \text{ \AA}$. Методы расчета структурных параметров из экспериментальных данных рентгеновской дифракции приведены в Главе 2.

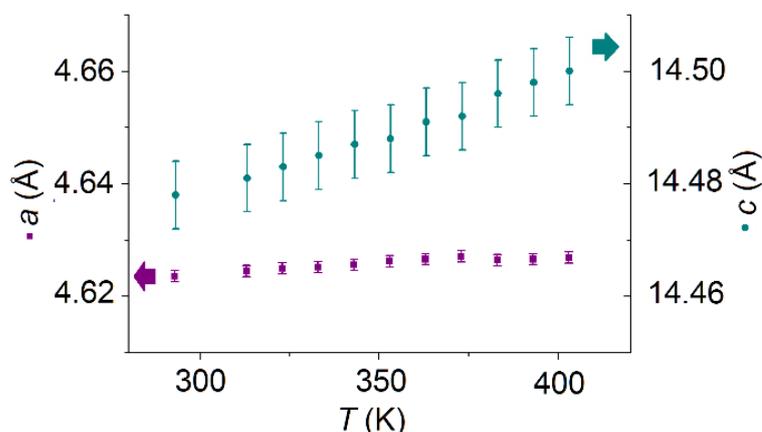


Рисунок 4.3. Параметры элементарной ячейки кристалла FeVO_3 при различных температурах.

Результаты уточнения кристаллической структуры FeVO_3 при различных температурах приведены в Приложении 1.

По данным рентгеновской дифракции для монокристалла FeVO_3 получены карты пространственного распределения электронной плотности в диапазоне температур 293 – 403 К. На рисунке 4.4 показано распределение электронной плотности вблизи позиций атомов железа, бора и кислорода при различных температурах, в том числе - вблизи точки Нееля. Установлено, что распределение электронной плотности около атомов железа практически изотропно для каждой из исследованных температур, и заметных искажений кристаллической структуры не происходит.

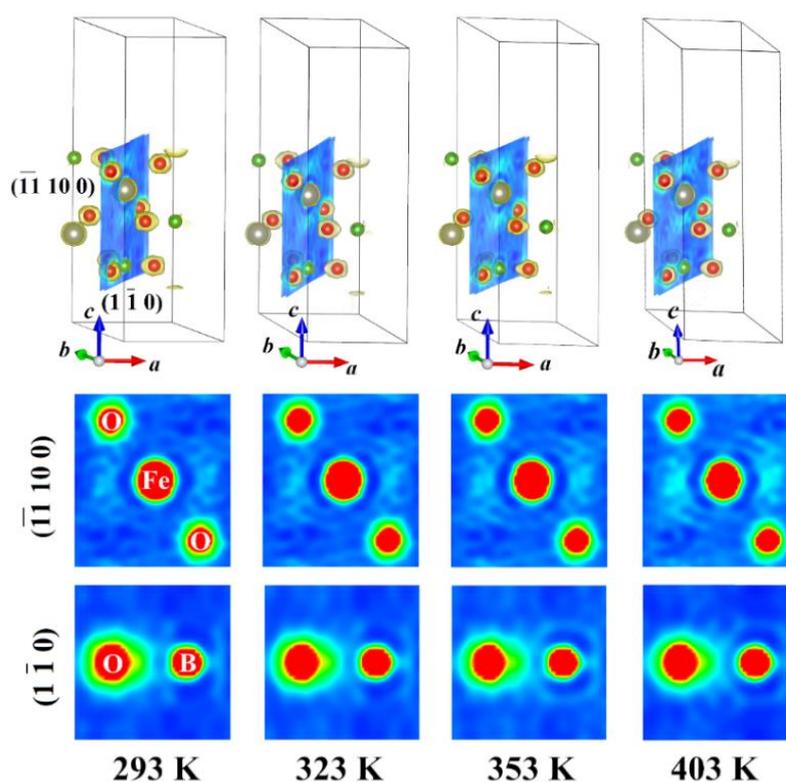


Рисунок 4.4. Карты распределения электронной плотности для кристалла FeVO_3 , построенные для различных температур, выше и ниже точки магнитного перехода. Сечение $(-11\ 10\ 0)$ проходит через атом Fe (показан в центре) и два атома O (по краям). Сечение $(0\ -1\ 0)$ проходит через атомы B и O. Красный цвет соответствует максимальной электронной плотности, синий - минимальной.

На рисунке 4.5 показана экспериментальная зависимость параметров атомного смещения атомов (или «тепловых параметров» [129], характеризующих жесткость химических связей) $U_{\text{eq}}(T)$ для каждого катиона в температурном диапазоне 293 – 403 К. Пунктирными линиями показаны расчетные кривые, полученные в приближении Дебая. Значение вычисленной температуры Дебая получено равным $T_D(\text{Fe}) = 440(1)$ К для атомов железа и $T_D(\text{B}) = 1063(4)$ К для атомов бора.

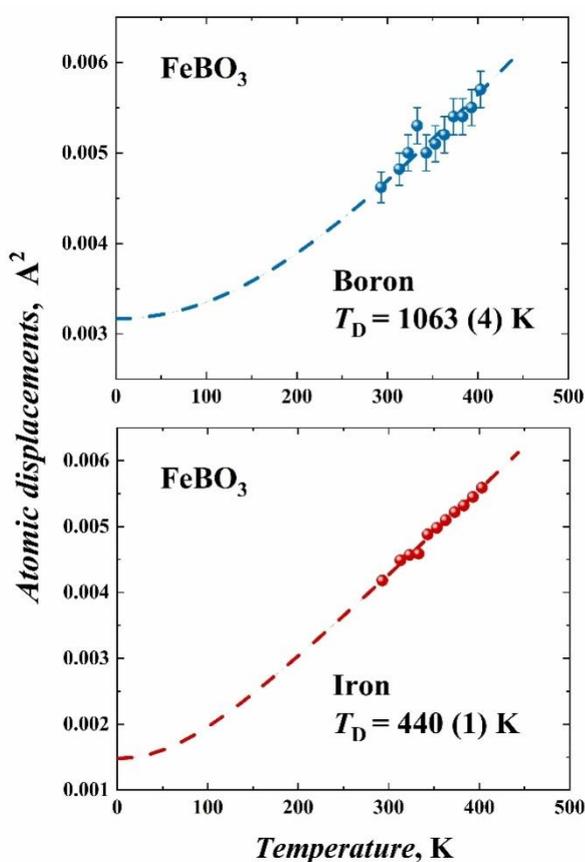


Рисунок 4.5. Температурная зависимость параметров атомного смещения $U_{\text{экв}}$ атомов бора (сверху) и железа (снизу) в структуре FeBO₃ и их аппроксимация по модели Дебая.

Точками показаны измеренные значения $U_{\text{экв}}$; пунктирные линии - результат моделирования в расширенной модели Дебая.

Отметим, что оценки температуры Дебая для атомов железа, полученные по рентгенодифракционными данным, находятся в хорошем согласии с данными мёссбауэровской спектроскопии (см. ниже, Главу 6).

4.2. Влияние допирования галлием на кристаллическую структуру бората железа

Параметры решетки кристаллов смешанного состава $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ ранее были определены методом порошковой рентгеновской дифракции в работе [58]. Была установлена линейная зависимость между параметрами решетки $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ и концентрациями ионов галлия. Однако уточнение кристаллической структуры монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ не было выполнено.

На рисунке 4.6 показаны сечения сферы Эвальда для кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ для концентрации галлия $0 \leq x \leq 1$. Можно видеть, что допирование кристаллов FeVO_3 галлием не приводит к изменению их группы симметрии. Отметим, что появление дополнительных рефлексов на рисунках b и c связано с рассеянием на половинной длине волны.

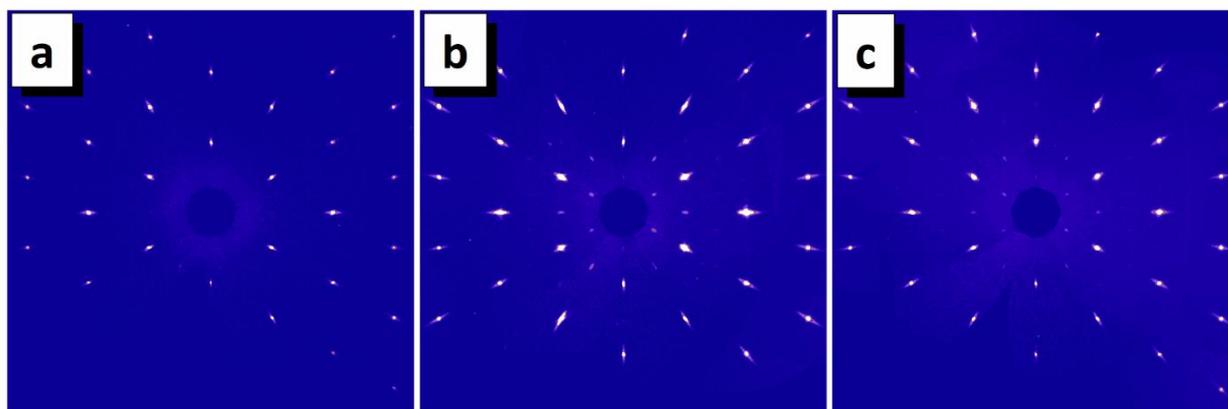


Рисунок 4.6. Сечения измеренной дифракционных картин плоскостью $l=0$ при комнатной температуре для монокристаллов FeVO_3 (a), $\text{Fe}_{0.32}\text{Ga}_{0.68}\text{VO}_3$ (b) и GaVO_3 (c).

Установлено, что в структуре твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ имеется одна кристаллографическая позиция ионов металлов (Fe, Ga), одна позиция ионов бора и одна - ионов кислорода. Атомы Fe и Ga расположены в кислородных октаэдрах. Все расстояния (Fe, Ga) – O одинаковы, но существует два типа углов O – (Fe, Ga) – O. В результате этого октаэдры (Fe, Ga) O_6 не являются правильными. Отношение размеров более короткого ребра к более

длинному составляет около 0,97 для всех исследованных составов монокристаллов (см. рисунок 4.7).

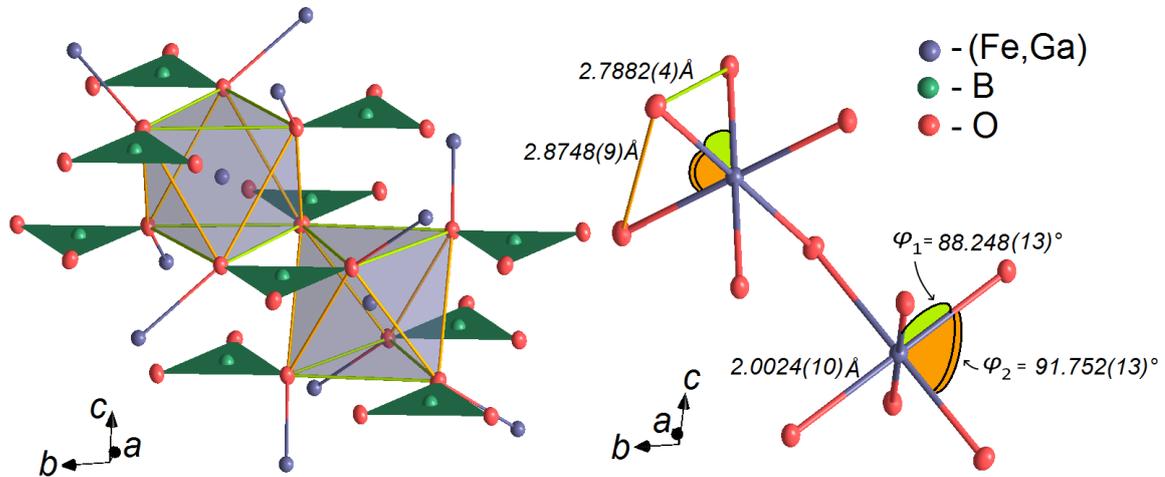


Рисунок 4.7. Ближайшее окружение ионов (Fe,Ga) в структуре кристалла $\text{Fe}_{0.32}\text{Ga}_{0.68}\text{VO}_3$. Показаны два соседних октаэдра $(\text{Fe,Ga})\text{O}_6$ и слои треугольников VO_3 . Атомы кислорода показаны эллипсоидами. Более короткие расстояния $\text{O} - \text{O}$ и соответствующие углы $\text{O} - (\text{Fe,Ga}) - \text{O}$ показаны зеленым цветом, а более длинные расстояния $\text{O} - \text{O}$ и соответствующие углы $\text{O} - (\text{Fe,Ga}) - \text{O}$ показаны оранжевым цветом.

Установлено, что параметры гексагональной решетки образцов уменьшаются с повышением концентрации ионов Ga. В частности, для FeVO_3 $a = 4.6212(10) \text{ \AA}$, $c = 14.473(6)$, а для GaVO_3 $a = 4.5641(10) \text{ \AA}$, $c = 14.178(6) \text{ \AA}$ (см. рисунок 4.8a). Это связано с различием ионных радиусов железа и галлия (0.62 \AA для Ga^{3+} и 0.645 \AA для Fe^{3+}).

Расстояние $(\text{Fe,Ga}) - \text{O}$ в октаэдре $(\text{Fe,Ga})\text{O}_6$ уменьшается с добавлением Ga и составляет $2,026(1) \text{ \AA}$ для FeVO_3 и $1,988(1) \text{ \AA}$ для GaVO_3 (см. рисунок 4.8b). Расстояние $\text{B} - \text{O}$ не зависит от концентрации Ga и для всех образцов равно $1.378(1) \text{ \AA}$.

С увеличением концентрации Ga наблюдается незначительное изменение углов $\text{O} - (\text{Fe,Ga}) - \text{O}$ (рисунок 4.8c), что приводит к дополнительному искажению октаэдров $(\text{Fe,Ga})\text{O}_6$. С ростом концентрации Ga наблюдается незначительное уменьшение угла $\text{O} - (\text{Fe, Ga}) - \text{O}$ (φ_1) и увеличение угла $\text{O} -$

(Fe, Ga) – O (φ_2). В среднем угол φ_1 для кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ составляет $88,22(6)^\circ$, а угол φ_2 - $91,78(6)^\circ$.

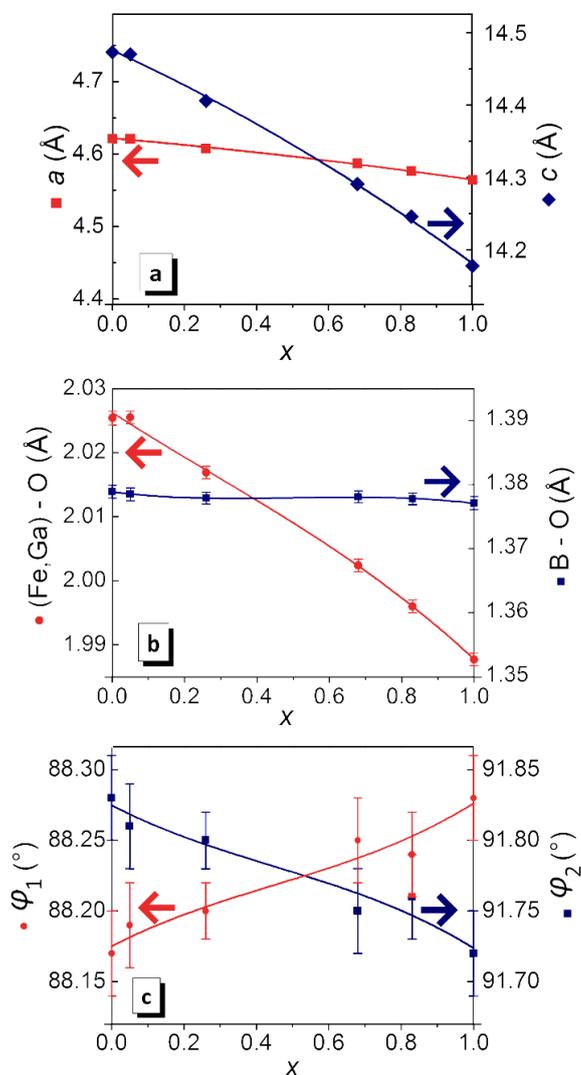


Рисунок 4.8. Зависимость структурных параметров в $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ от концентрации ионов галлия x : (a) значения параметров элементарной ячейки a и c ; (b) длины связей (Fe,Ga) – O в октаэдре (Fe,Ga) O_6 и длины В – O в треугольнике VO_3 ; (c) два типа углов O–(Fe,Ga)–O φ_1 и φ_2 .

Результаты уточнения кристаллической структуры $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ с $0 \leq x \leq 1$ приведены в Приложении 2.

Карты распределения электронной плотности в кристаллах $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ с различной концентрацией галлия $0 \leq x \leq 1$ показаны на рисунке 4.9). Как видно из трехмерной визуализации, характер распределения электронной плотности одинаков для всех исследованных кристаллов. Видимое разупорядочение отсутствует как вблизи смешанной позиции (Fe, Ga), так и вблизи позиций атомов кислорода. Электронная плотность кислорода слегка удлиняется по

направлению к атому бора. Это связано с тем, что связи В – О более сильные, чем связи (Fe, Ga) – О.

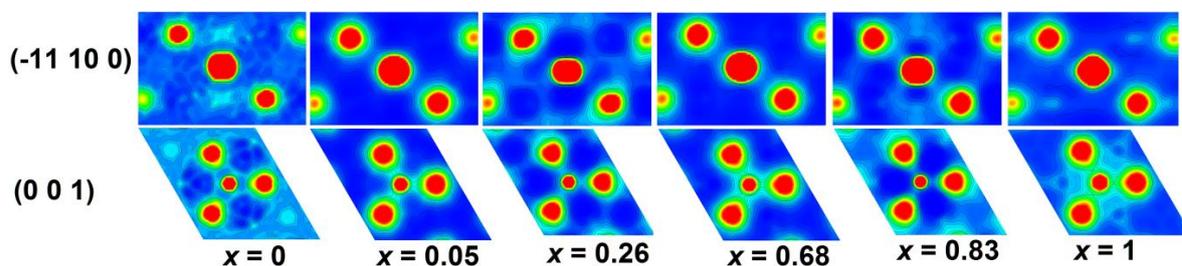


Рисунок 4.9. Распределение электронной плотности в кристаллах $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ с $0 \leq x \leq 1$. Сечение $(-11\ 10\ 0)$ проходит через атом Fe (в центре) и два атома O (по краям). Сечение $(0\ -1\ 0)$ проходит через атомы В и О. Красный цвет соответствует максимальной электронной плотности, синий - минимальной.

4.3. Влияние магнитоупругих взаимодействий на температурную зависимость параметров кристаллической структуры боратов FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$

На рисунке 4.10 представлены полученные в нашей работе температурные зависимости параметров кристаллической решетки FeVO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$. Можно видеть, что характер этой зависимости изменяется при достижении определенной температуры (~ 350 К для FeVO_3 и ~ 320 К для $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$), которая соответствует точкам магнитного фазового перехода для этих составов (см. Главу 6). Это позволяет однозначно связать наблюдаемый эффект с явлением магнитных (а именно магнитоупругих) взаимодействий. Отметим, что в кристаллах на основе бората такие взаимодействия проявляются чрезвычайно сильно [130].

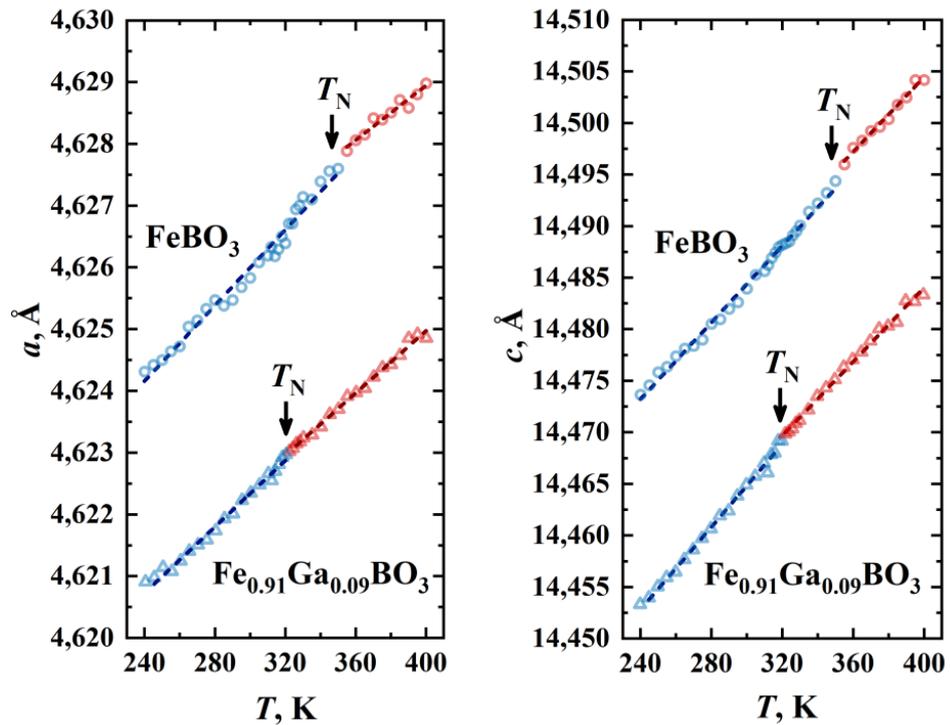


Рисунок 4.10. Температурные зависимости параметров решетки a и c в кристаллах FeBO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$. Точки – экспериментальные данные (результат РСА), пунктирные линии – результат аппроксимации полиномом первой степени. Синим цветом показаны данные для диапазона ниже точки Нееля T_N , красным – выше T_N .

На основе температурных зависимостей параметров кристаллической решетки можно рассчитать коэффициенты теплового расширения кристаллов с использованием выражений (4.1),

$$\begin{aligned} \alpha_a &= \frac{1}{a} \frac{da}{dT}, \\ \alpha_c &= \frac{1}{c} \frac{dc}{dT}, \end{aligned} \quad (4.1)$$

Здесь – коэффициент расширения вдоль направлений $[100]$ и $[010]$, α_c – вдоль $[001]$. Коэффициенты α_a и α_c рассчитаны для двух диапазонов температур: ниже и выше точки Нееля (синяя и красная линии на рисунке 4.11, соответственно). Можно видеть, что зависимости $\alpha_a(T)$ и $\alpha_c(T)$ претерпевают скачкообразный разрыв вблизи температуры магнитного упорядочения кристаллов.

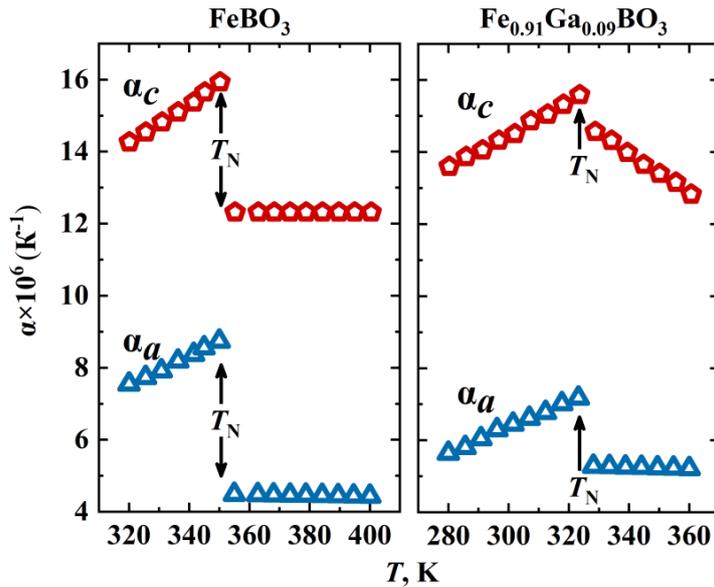


Рисунок 4.11. Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения α_a (синие символы) и α_c (красные символы) для FeBO_3 (слева) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ (справа).

На рисунке 4.12 показаны сечения указательных поверхностей тензора теплового расширения для FeBO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$, рассчитанные для температур ниже и выше точки Нееля. Указательные поверхности являются наглядным представлением анизотропии теплового расширения и характеризуют относительные величины свойства в каждом направлении [66]. Можно видеть, что выше температуры магнитного упорядочения форма поверхности более изотропна. Это, вероятно, связано с исчезновением магнитоупругого взаимодействия при переходе образца в парамагнитное состояние.

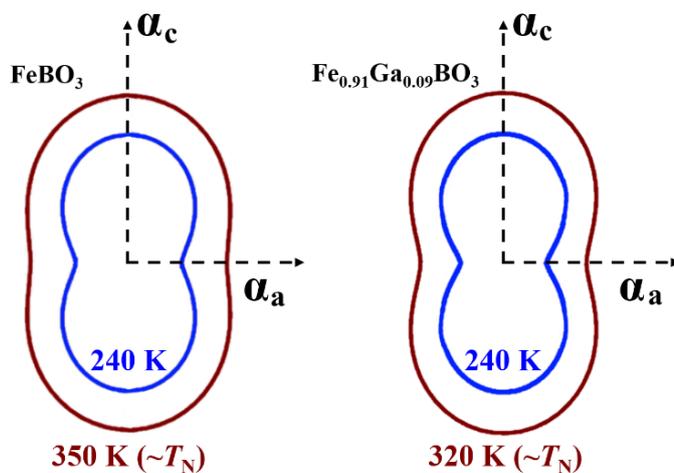


Рисунок 4.12. Сечения указательных поверхностей тензора теплового расширения для FeBO_3 (слева) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ (справа) выше и ниже точки Нееля (синяя и красная линии, соответственно).

Краткие выводы по Главе 4

Установлено, что в диапазоне температур 293 – 403 К атомная структура FeVO_3 описывается пр. гр. $R\text{-}3c$, $Z=6$. Резких флуктуаций структурных параметров вблизи температуры магнитного перехода не обнаружено. При увеличении температуры наблюдается рост расстояний Fe – O в октаэдре FeO_6 , а расстояния B – O и величины углов O–Fe–O не изменяются. Температура Дебая, вычисленная на основе рентгеноструктурных данных для катионов в структуре FeVO_3 , составила 440(1) К для атомов Fe и 1063(4) К для атомов B [A8-A9].

В кристаллах твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ с увеличением концентрации Ga параметры элементарной ячейки уменьшаются, что коррелирует с величинами ионных радиусов Fe^{3+} и Ga^{3+} . Расстояние (Fe,Ga) – O уменьшается с ростом концентрации Ga, а расстояния B – O одинаковы для всех кристаллов. Характер распределения электронной плотности одинаков для кристаллов с различным содержанием Ga. Существенного разупорядочения не наблюдается как вблизи смешанной позиции (Fe, Ga), так и вблизи позиции атомов кислорода. Химические связи (Fe, Ga) – O являются слабыми, B – O – более сильными [A4].

В точке магнитного упорядочения T_N наблюдается скачкообразное изменение коэффициентов теплового расширения кристаллов FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$. Это связано с исчезновением магнитоупругого взаимодействия при переходе образца в парамагнитное состояние [A10].

Глава 5. Структурное совершенство кристаллов на основе бората железа

5.1 Аттестация кристалла FeVO_3 в условиях эксперимента на специализированной синхротронной станции

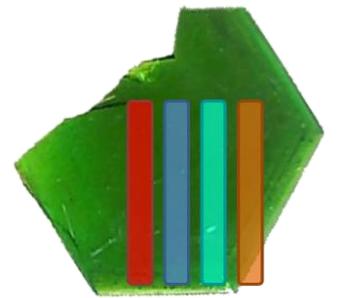
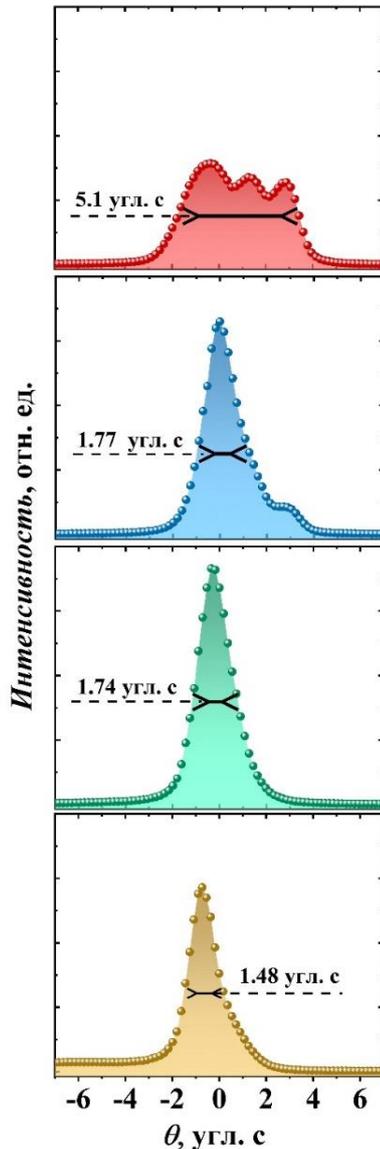
Дифракционные характеристики одного из наших образцов FeVO_3 были исследованы на станции ядерного резонансного рассеяния ID-18 в Европейском синхротронном центре ESRF (Гренобль, Франция). Использование синхротронного излучения дало возможность исследовать квазизапрещенный рефлекс 002, собственная ширина которого практически равна нулю, а также избежать уширения кривой дифракционного отражения за счет дисперсионного вклада.

Выбранный для исследования кристалл FeVO_3 представлял собой гексагональную пластину с недоразвитой гранью типа {100} (см. рисунок 5.1). Сканирование кристалла производилось путем последовательной засветки его поверхности узким пучком ($\sim 0,75$ мм) рентгеновского излучения, и записи кривых дифракционного отражения (КДО).

Известно, что дифракционное отражение имеет место не в бесконечно узкой области углов, а захватывает область конечных размеров [122]. Величина этой области (т.е. ширина дифракционного максимума) зависит, в том числе, от совершенства структуры исследуемого образца, наличия в нем напряжений и деформаций. Этот параметр используется для оценки качества кристаллов.

Результаты измерений представлены на рисунке 5.1. Было установлено, что для большой площади исследованного кристалла рентгеновские КДО для локальных областей кристалла имеют форму, близкую к гауссовой, с полуширинами 1.48 - 1.77 угловых секунд. Такие параметры подтверждают высокое кристаллическое качество образца. В то же время кривая, полученная для области, отмеченной красным цветом, содержит несколько уширенных максимумов, что, вероятно, связано с наличием в этой области ростового дефекта. Однако это не мешает использованию подобных кристаллов в

синхротронных экспериментах, ввиду значительной площади бездефектной поверхности кристалла.



— 1 мм

Рисунок 5.1. Рентгеновские дифракционные отражения (слева) и изображение монокристалла FeVO_3 в оптическом микроскопе (справа). Цветными полосками показаны области сканирования (засветки) кристалла синхротронным пучком.

5.2 Влияние допирования галлием на степень совершенства кристаллической структуры бората железа

На рисунке 5.2 показано изображение высокоразрешающей просвечивающей растровой электронной микроскопии (ВПРЭМ) и электронограмма кристалла $\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{VO}_3$, полученные вдоль оси зоны [100].

ВПРЭМ изображение показывает отсутствие видимых искажений структуры (преципитатов, дислокаций и других протяженных дефектов).

На электронограмме кристалла $\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{VO}_3$ все зарегистрированные рефлексы описываются отражениями от кристаллических плоскостей, характерных для фазы FeVO_3 . Рефлексы $003l$ (для $l = \pm 1, \pm 3 \dots$) появляются от двойной дифракции. Это подтверждает результаты РСА, приведенные выше в Главе 4, о том что атомы Ga не формируют сверхструктуры в кристаллах твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$. Сравнение расстояния между рефлексами на дифракционной картине свидетельствует об увеличении параметров кристаллической решетки $\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{VO}_3$ по сравнению с кристаллами «чистой» фазы FeVO_3 на 1%.

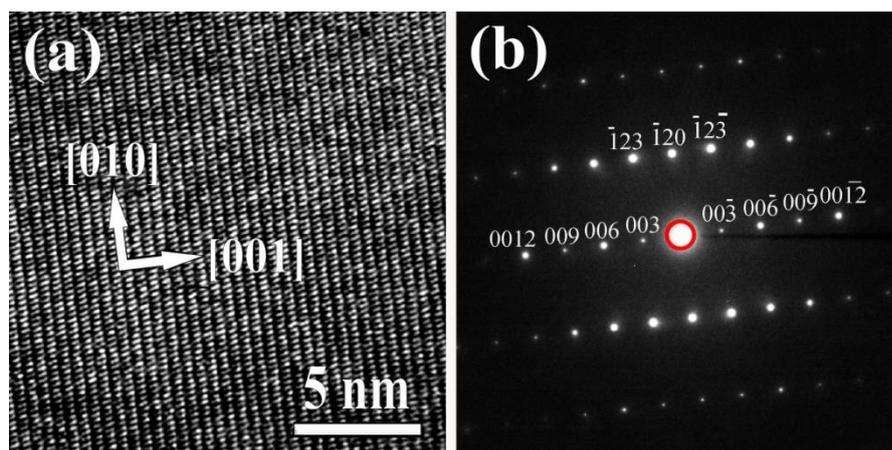


Рисунок 5.2. Светлопольное ВПРЭМ изображение монокристалла $\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{VO}_3$ в проекции $[100]$ (а) и соответствующая электронограмма (б). На (б) цифрами указаны индексы отражающих плоскостей.

Визуализация атомной структуры в режиме ВПРЭМ с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы (Z -контрастные изображения, рисунок 5.3) не выявила присутствия вакансий, межузельных атомов, а также видимого локального разупорядочения вблизи позиций металлических ионов. В тоже время, наблюдается небольшая разница в интенсивностях изображений колонок атомов Fe (Ga).

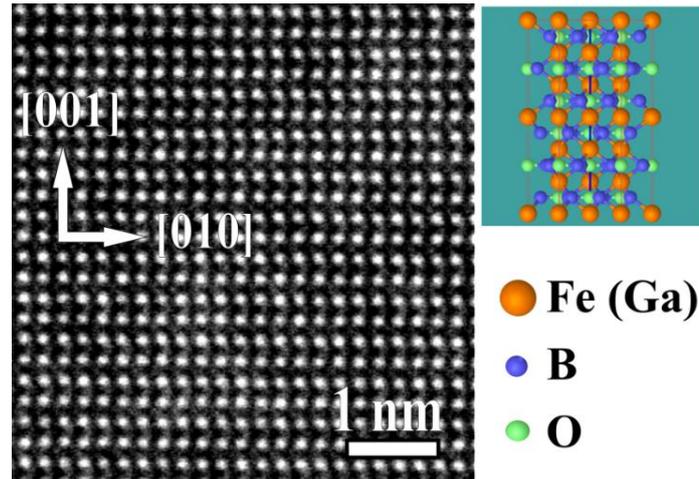


Рисунок 5.3. Темнопольное ВРПЭМ изображение, полученное регистрацией электронов, рассеянных на большие углы, для кристалла $\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{VO}_3$. Справа показана кристаллическая структура в проекции, соответствующей направлению съемки.

На рисунке 5.4 представлены результаты анализа рентгеновских кривых качания для кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$. Для корректной интерпретации данных, результаты эксперимента сравнивались с теоретически рассчитанной кривой качания для кристалла FeVO_3 . Расчет выполнен в соответствии с динамической теорией дифракции в приближении плоской волны [122]. Для двухкристальной параллельной схемы в свертке монохроматор – образец рентгеновская кривая качания задается следующим выражением:

$$P_{0012}(\omega) = \int g_{\lambda}(\lambda) \int g_{\theta}(\theta) \times S(\theta) \times P_M \left(\theta - \frac{\lambda - \lambda_M}{\lambda_M} \tan \theta_M \right) \times P_{0012} \left(\omega + \theta - \frac{\lambda - \lambda_M}{\lambda_M} \tan \theta_{0012} \right) d\lambda d\theta \quad (5.1)$$

где ω – угол качания (отклонение образца от точного угла Брэгга); λ – длина волны излучения; θ – угловая координата; $g_{\lambda}(\lambda)$, $g_{\theta}(\theta)$ – спектральная и угловая функции источника, соответственно; $S(\theta)$ – функция пропускной способности системы щелей, включающая апертуры щелей и расстояния от источника до щели. $P_M(\lambda, \theta, \omega)$ и $P_{0012}(\lambda, \theta)$ – функции, описывающие отражение от кристаллов монохроматора и образца соответственно; λ_M – длина волны, выделяемая кристаллом-монохроматором (от кристалла-

монохроматора); θ_M – угол Брэгга монохроматора; θ_{0012} – угол Брэгга отражающей плоскости (0012) образца.

Такой подход обработки данных позволяет учесть основные параметры экспериментальной схемы, включая инструментальную функцию прибора, а именно, профиль распределения интенсивности источника, дисперсию, а также расходимость рентгеновского пучка при его распространении вдоль оптического пути.

Кривые качания для кристаллов «чистых» фаз FeVO_3 и GaVO_3 представлены на рисунках 5.4 (a) и (d), соответственно. Как можно видеть, результат моделирования и экспериментальные кривые находятся в хорошем согласии. Профиль кривой представляет собой близкую к гауссовой кривую с полушириной 16.8 угл. с. для FeVO_3 и 12.6 угл. с. для GaVO_3 . Этот результат подтверждает высокое структурное качество кристаллов «чистых» фаз FeVO_3 и GaVO_3 , и указывает на отсутствие в них дефектов.

Кривая качания для кристалла $\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{VO}_3$ показана на рисунке 5.4 (b). С достаточной точностью ее можно аппроксимировать двумя аналитическими функциями псевдо-Фойгта. Существование двух максимумов связано, по всей видимости, с наличием разориентированных кристаллических блоков. Аналогичный результат получен и для кристалла $\text{Fe}_{0.74}\text{Ga}_{0.26}\text{VO}_3$ (рисунок 5.4 (c)). Можно проследить тенденцию к уширению кривой качания с увеличением концентрации диамагнитной примеси.

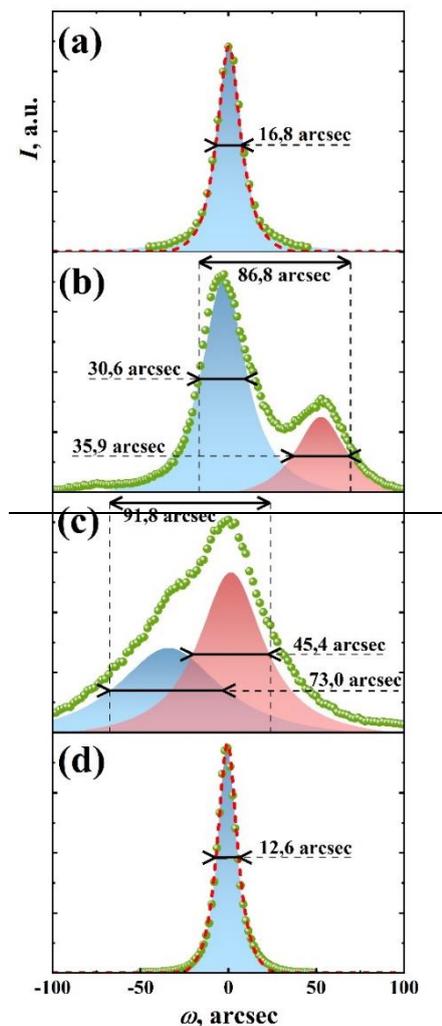


Рисунок 5.4. Экспериментальные и расчетные кривые качания для монокристаллов FeVO_3 (a), $\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{VO}_3$ (b), $\text{Fe}_{0.74}\text{Ga}_{0.26}\text{VO}_3$ (c) и GaVO_3 (d), полученные методом двухкристальной дифрактометрии. Зеленые точки – экспериментальные данные, красный пунктир – результат моделирования, красными и синими областями показаны максимумы с профилями, заданными функцией псевдо-Фойгта.

Для съемки рентгеновских топограмм исследуемый кристалл на гониометрической головке устанавливался строго под углом Брэгга, рассчитанным для данного кристалла. Затем кристалл, с шагом в ~ 5 угл. сек., поворачивался на угол ω (см. рис. 5.5) в диапазоне от -150 до +150 угл. сек., и проводились съемка топограммы. Для каждого кристалла было получено 60 кадров. Экспозиция каждого кадра составляла 60 с. Полученные снимки очищались от шумов, и каждому кадру присваивался определенный цвет (Рис. 5.6) Бирюзовый цвет соответствовал первоначальному положению кристалла под углом Брэгга, а оттенками красного и синего окрашены кадры, полученные

при отклонении кристалла по ω в сторону больших и меньших углов, соответственно.

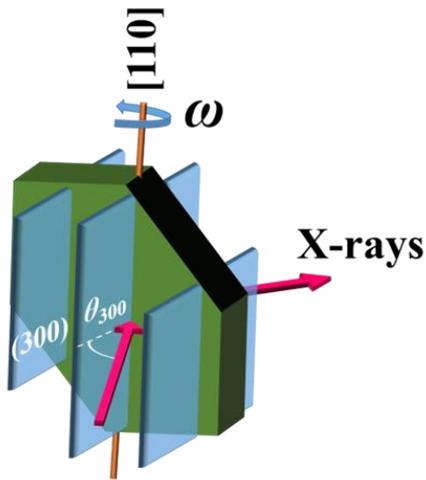


Рисунок 5.5. Схематическое изображение взаимной ориентации исследуемого кристалла, отражающих плоскостей и рентгеновского пучка при съемке топограмм.

Полученную серию топографических кадров можно рассматривать как «дифракционное кино», в котором каждый кадр соответствует картине дифракционного отражения кристалла под определенным углом. На рисунке 5.6, слева, представлены результаты обработки суммарной дифракционной картины для каждого кристалла при наложении всех кадров друг на друга. Однородно окрашенные участки кристалла (любого цвета) указывают на бездефектные области.

Также были построены гистограммы, которые показывают относительную площадь участков на поверхности кристалла, для которых максимум дифракционного отражения смещен от угла Брэгга (начального положения кристалла) на угловое расстояние $\Delta\omega$ (рисунок 5.6, справа).

Видно, что для кристаллов FeVO_3 и GaVO_3 (рисунки 5.6 а, d) неоднородность цветов наблюдается лишь на краях кристаллов. Это не является дефектом кристаллов и связано с методикой крепления образцов. Гистограммы для этих кристаллов имеют почти Гауссову форму с положением максимума вблизи угла Брэгга. Этот результат подтверждает высокое качество кристаллов «чистых фаз».

Для кристаллов смешанного состава $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ площадь участков с неоднородной окраской увеличивается с ростом концентрации Ga, а максимум соответствующих гистограмм смещается от угла Брэгга (рисунок 5.6 b, c). Это указывает на искажения структуры в образцах твердых растворов при замещении железа на галлий.

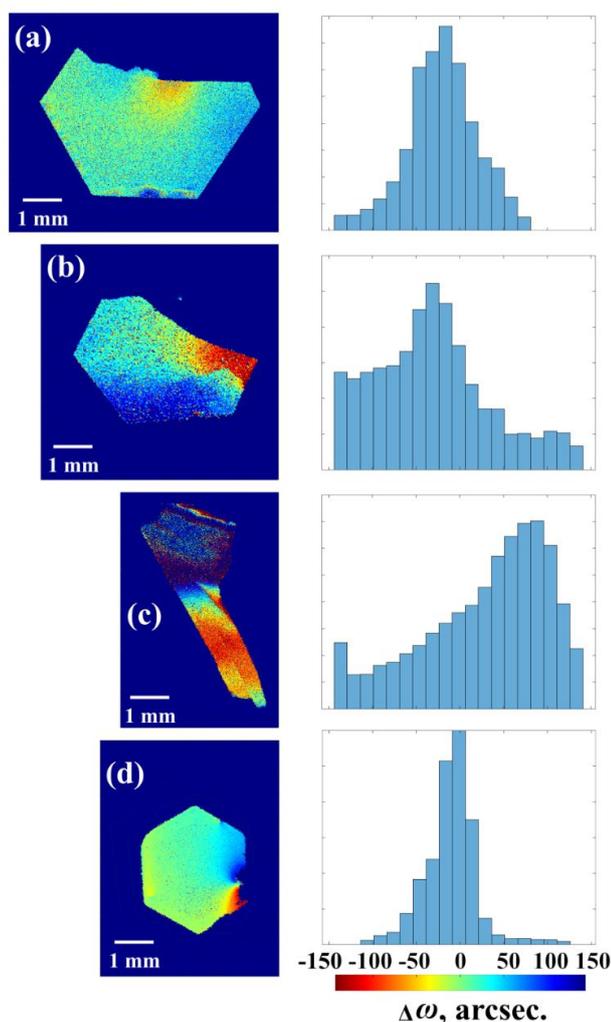


Рисунок 5.6. Рентгеновские топограммы, демонстрирующие пространственное распределение разориентации по углу Брэгга для кристаллов FeVO_3 (a), $\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{VO}_3$ (b), $\text{Fe}_{0.74}\text{Ga}_{0.26}\text{VO}_3$ (c), GaVO_3 (d) (слева). На гистограммах (справа) показана относительная площадь поверхности кристалла, для которой отклонение дифракционного максимума от угла Брэгга лежит в соответствующем диапазоне углов $\Delta\omega$.

Отметим, что при съемке кривых качания и топограмм засвечивалась обширная область кристалла, содержащая неоднородные области. Однако, как можно видеть на рисунке 5.6, в каждом из исследованных кристаллов существуют области (порядка нескольких мм^2), окрашенные однородно, т.е. свободные от дефектов и напряжений. На рисунке 5.7 (сверху) схематически показаны примеры таких бездефектных областей (с диаметром

около $d \approx 1$ мм). На гистограммах, построенных для этих участков, отклонение дифракционных максимумов от угла Брэгга невелико, что указывает на хорошее качество этой области кристалла.

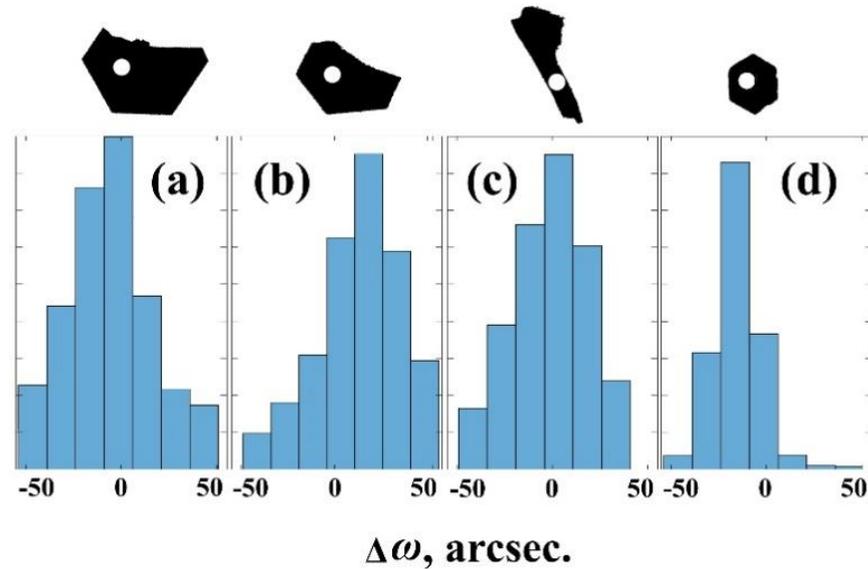


Рисунок 5.7. Гистограммы, показывающие степень разориентации дифракционных максимумов от угла Брэгга в кристаллах FeBO_3 (a), $\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{BO}_3$ (b), $\text{Fe}_{0.74}\text{Ga}_{0.26}\text{BO}_3$ (c), GaBO_3 (d); светлым контуром на темном фоне схематически показаны области кристаллов, для которых построены гистограммы.

5.3 Влияние магнестрикционных деформаций на совершенство кристаллической структуры бората железа

В ряде работ [131; 132] исследование магнитной доменной структуры кристаллов проводилось с использованием рентгеновской топографии. Этот метод позволяет визуализировать распределение магнестрикционных деформаций по образцу. Однако количественно оценить магнитоупругое взаимодействие методом рентгеновской топографии невозможно.

В нашей работе в качестве метода исследования влияния магнестрикционных деформаций на структурное совершенство кристаллов

FeVO₃ была использована трехкристальная рентгеновская дифрактометрия высокого разрешения.

Были исследованы два кристалла – образец №1 с линейными размерами до 8 мм и около 150 мкм в толщину, и образец №2 с линейными размерами до 4 мм и около 40 мкм в толщину.

Использование трехкристальной схемы по сравнению с двухкристальной позволяет различить вклады, которые приводят к уширению или расщеплению кривых дифракционного отражения, и повысить угловое разрешение эксперимента.

На рисунке 5.8 представлены КДО кристалла FeVO₃, полученные для одного и того же участка поверхности в двух различных схемах. Видно, что КДО, полученная по двухкристальной схеме (рисунок 5.8, а), представляет собой уширенный дифракционный максимум, форма которого близка к гауссовой. Кривая, полученная по трехкристальной схеме (рисунок 5.8, б), содержит два хорошо разрешенных максимума с различной интенсивностью.

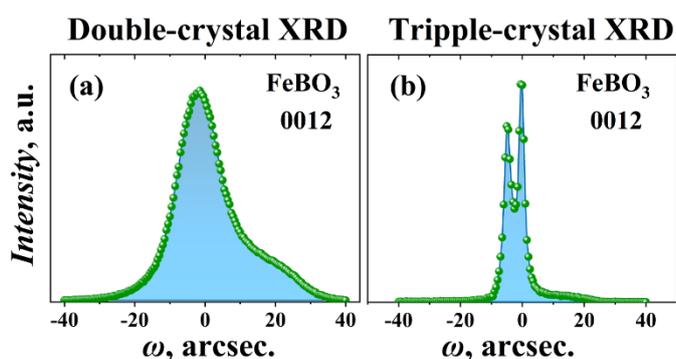


Рисунок 5.8. Кривые дифракционного отражения монокристалла FeVO₃ (образец №1), полученные в двухкристальной (а) и трехкристальной схеме (режим ω - сканирования, б).

Кривые дифракционного отражения были получены для различных площадей поверхности кристалла. Ширина полосы сканирования в эксперименте изменялась, а ее длина оставалась неизменной. На рисунке 5.9 представлены КДО кристалла FeVO₃ (образец №1), полученные при различной

ширине коллимирующей щели 0.05, 0.1, 1.5 и 0.2 мм, что соответствует проекции пучка на образец 0.17, 0.34, 0.51 и 0.68 мм, соответственно. Видно, что КДО, полученные в режиме ω -сканирования, имеют профиль с двумя расщепленными максимумами. Соотношение интенсивностей этих максимумов изменяется при различной ширине щели. Это свидетельствует о том, что деформации в кристалле, которые приводят к расщеплению КДО, распределены неоднородно. Профиль кривых, полученных в режиме $\theta - 2\theta$ сканирования, одинаков для разных ширин щели.

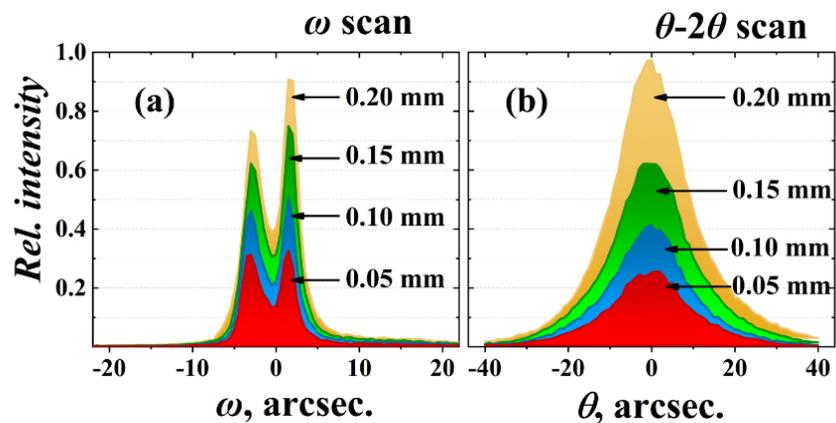


Рисунок 5.9. Кривые дифракционного отражения монокристалла FeVO_3 (образец №1), полученные в режиме ω -сканирования (а) и $\theta - 2\theta$ -сканирования (б) с различной шириной коллимирующей щели.

В последующих экспериментах было изучено влияние внешнего магнитного поля на кривые дифракционного отражения кристалла FeVO_3 . Ширина коллимирующей щели составляла 0.2 мм, а магнитное поле прикладывалось в плоскости легкого намагничивания кристалла.

На рисунке 5.10 представлены КДО кристалла FeVO_3 (образец 1), полученные без внешнего магнитного поля, во внешнем магнитном поле 50 и 150 Э, и через 3 суток после снятия внешнего поля.

В отсутствие внешнего магнитного поля расстояние между двумя максимумами КДО, полученными в режиме ω -сканирования, составляет 4.5 угловых секунды. При приложении магнитного поля профиль кривых,

полученных в режиме ω -сканирования, существенно изменяется. Как было указано выше, этот режим сканирования чувствителен к угловым разориентациям кристаллической решетки. В магнитном поле H_{ext} величиной 50 и 150 Э расстояние между максимумами уменьшается до 2,5 и 2 угловых секунд, соответственно. Через трое суток после снятия внешнего поля КДО принимает исходную форму и расстояние между максимумами снова составляет 4.5 угловых секунды.

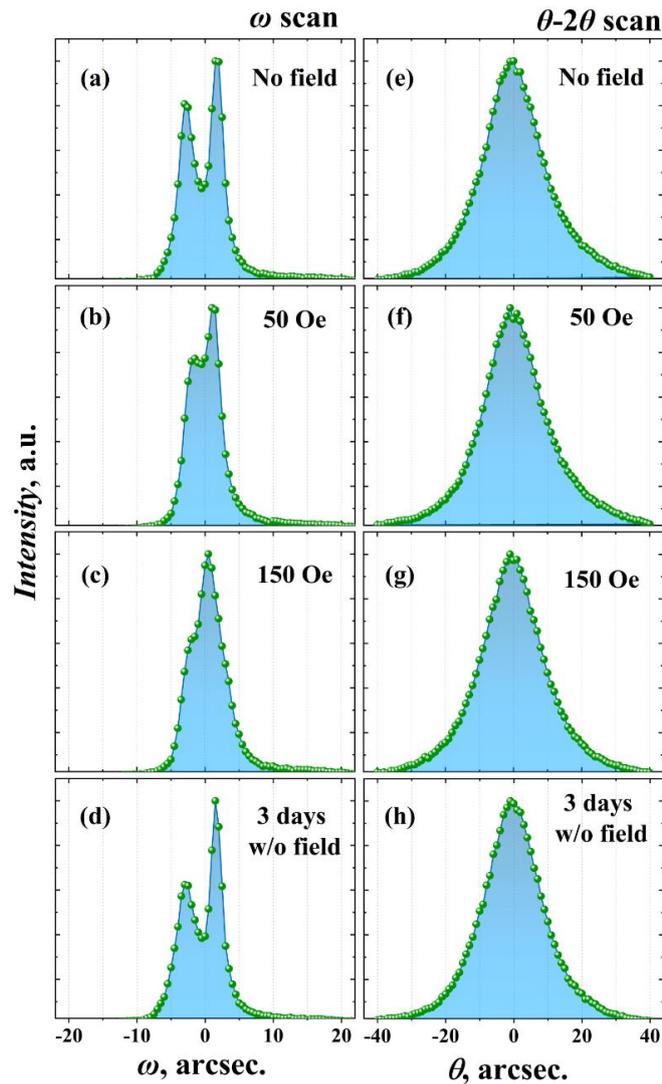


Рисунок 5.10. КДО монокристалла FeVO_3 (образец № 1), полученные в режимах ω - сканирования (a - d) и $\theta - 2\theta$ - сканирования (e - h): без приложения внешнего магнитного поля к образцу (a, e), во внешнем магнитном поле 50 Э (b, f) и 150 Э (c, g), и через 3 дня после снятия внешнего поля (d, h).

Форма КДО, полученных в режиме $\theta - 2\theta$ сканирования, при приложении внешнего магнитного поля существенно не изменяется. Как было указано выше, этот режим сканирования чувствителен к изменению параметра решетки. Значения полуширины КДО, полученные без внешнего поля и в поле 150 Э, отличаются на ~ 1 угловую секунду. Это указывает на то, что значения параметров кристаллической решетки сравнительно слабо зависят от магнитоупругих взаимодействий.

Описанные выше дифракционные аномалии могут возникать из-за нарушений однородности магнестрикционных деформаций в кристалле. При неоднородном распределении намагниченности такие деформации являются прямым следствием неоднородных магнестрикционных деформаций, возникающих за счет магнитоупругого взаимодействия.

Для дальнейшего исследования магнестрикционных эффектов нами было изучено влияние магнитного поля на карты обратного пространства монокристаллов FeVO_3 .

Карты обратного пространства образца №1 представлены на рисунке 5.11. На карте кристалла, полученной без внешнего магнитного поля, видны два отдельных дифракционных максимума, а рефлекс, соответствующий узлу обратной решетки кристалла, расщепляется вдоль направления Q_x на $1,1 \text{ мкм}^{-1}$. Это свидетельствует о наличии в кристалле разориентированных областей. После намагничивания кристалла во внешнем магнитном поле а рефлекс, соответствующий узлу обратной решетки сливается в единственный максимум. Через три дня после снятия внешнего поля а рефлекс, соответствующий узлу обратной решетки вновь расщепляется. Это свидетельствует о существенном влиянии магнестрикционных деформаций на параметры дифракционных отражений кристаллов FeVO_3 .

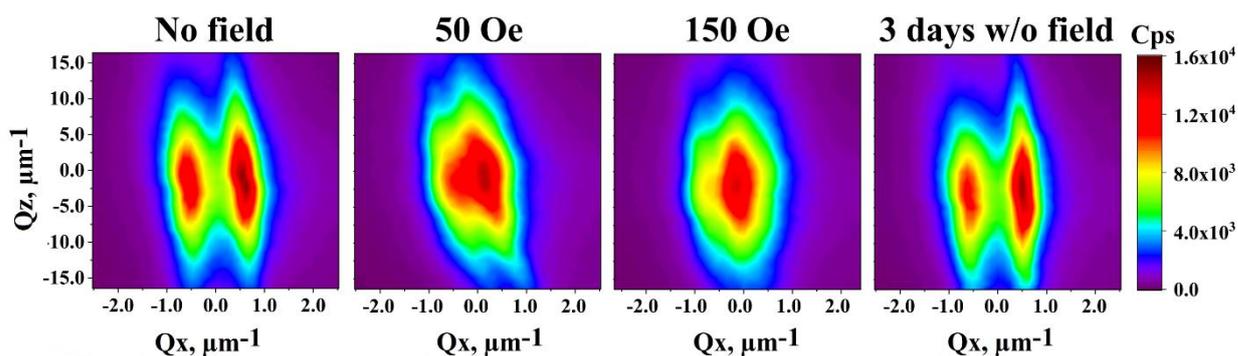


Рисунок 5.11. Карты обратного пространства монокристалла FeBO_3 (образец 1), полученные без приложения внешнего магнитного поля к образцу, во внешнем магнитном поле 50 и 150 Э и через 3 суток после снятия внешнего поля.

На рисунке 5.12 схематично показаны исследуемый кристалл, взаимная ориентация падающего и дифрагированного рентгеновских лучей (k_0 и k_h) и компоненты тензора магнитоэстроических деформаций U . Компоненты тензора U_{yy} , U_{yz} и U_{zz} действуют в плоскости рассеяния, образованной векторами k_0 и k_h . Нужно отметить, что компонента тензора U_{xx} не действует в плоскости рассеяния и не показана на рисунке 5.12.

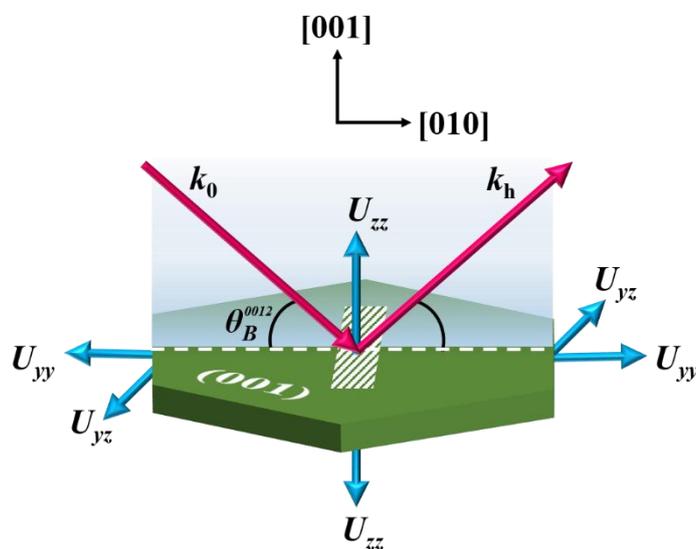


Рисунок 5.12. Взаимная ориентация исследуемого монокристалла FeBO_3 , падающего и дифрагированного рентгеновских лучей k_0 и k_h (розовые стрелки) и компонент тензора магнитоэстроических деформаций U_{yy} , U_{yz} и U_{zz} (синие стрелки). Заштрихованный прямоугольник в центре кристалла — область сканирования.

Проанализируем действие компонент тензора магнитострикционной деформации для кристалла FeVO_3 [133]:

- Компонента тензора U_{yy} характеризует растяжение/сжатие в направлении $[010]$ и отвечает за изменение параметра решетки a . Однако рефлекс 0012 не чувствителен к такому изменению.
- Компонента тензора U_{yz} связана со сдвиговой деформацией в плоскости (010) без изменения параметров решетки. Действие компоненты U_{yz} приводит к уширению КДО, полученных в режиме ω -сканирования, чувствительных к угловой разориентации (из-за небольшого поворота отражающих плоскостей).
- Компонента тензора U_{zz} характеризует растяжение/сжатие в направлении $[001]$ и приводит к изменению параметра решетки c .

Величина U_{zz} для бората железа слабо зависит от азимутальных направлений намагниченности в борате железа [14]. Это хорошо согласуется с небольшим изменением КДО, полученным в режиме $\theta - 2\theta$ -сканирования, чувствительном к изменению параметра решетки c .

Величину компоненты U_{ij} можно оценить как $B/C \sim 10^{-5}$ (здесь $B \sim 10^7$ эрг/см³ и $C \sim 10^{12}$ эрг/см³ — магнитоупругая и упругая постоянные для бората железа соответственно [130]). Эта оценка согласуется с результатами эксперимента (т. е. с расширением КДО на $\sim 10^{-5}$ рад $\sim (10^0)$ угловых секунд).

Можно рассмотреть два механизма, связанных с магнитоупругим взаимодействием, которые приводят к уширению рентгеновских КДО и расщеплению точки обратного пространства кристалла.

Первый из этих механизмов связан с наличием магнитных доменов. Знак и величина магнитострикционных деформаций зависят от ориентации вектора намагниченности, при этом ориентация намагниченности различна в каждом магнитном домене. Поэтому при появлении в кристалле магнитных доменов магнитострикционная деформация неравномерна по поверхности кристалла. После намагничивания кристалла во внешнем поле H_{ext} магнитострикционная

деформация становится однородной, так как магнитная доменная структура трансформируется из многодоменной в однодоменную.

Известно, что магнитная доменная структура бората железа исчезает уже в очень слабых магнитных полях [29]. Поэтому при приложении поля $H_{\text{ext}} = 50$ Э кристалл становится однодоменным.

Второй механизм связан с преодолением вклада поверхностного магнетизма. В кристаллах бората железа базисная плоскость (001) может содержать микроскопические вицинальные грани, являющиеся, по сути, миниатюрными небазисными плоскостями кристалла (например, это может быть плоскость (104)). Схематически такая плоскость показана на рисунке 5.13. Поверхностный магнетизм существует из-за большой магнитной анизотропии в плоскости (104) [44]. Поэтому векторам намагниченности, которые лежат в плоскости (001), вблизи плоскости (104) труднее ориентироваться вдоль направления внешнего магнитного поля H_{ext} . При увеличении напряженности поля H_{ext} до 150 Э магнитная анизотропия, вызванная поверхностным магнетизмом, частично преодолевается, что приводит к дальнейшему сужению КДО и уменьшению расстояния между максимумами карт обратного пространства. Следует отметить, что наличие вицинальных граней присуще многим кристаллам, выращенным из растворов и растворов – расплавов [66].

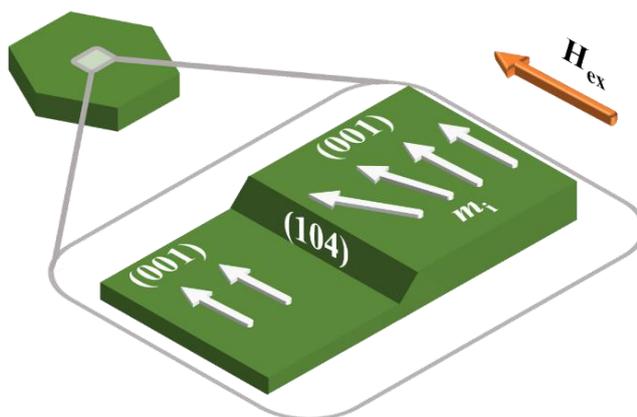


Рисунок 5.13. Схематично показан микроскопический участок поверхности кристалла FeVO_3 с вицинальной гранью. Плоскость (001) является базисной, а плоскость типа (104) – вицинальной плоскостью. Здесь m_i — вектор намагниченности, H_{ex} — направление внешнего магнитного поля.

Важно подчеркнуть, что перемагничивание не снимает полностью магнитострикционные деформации в кристалле, а лишь делает их распределение однородным.

Отметим, что к уширению КДО могут приводить несовершенства, такие как наличие в кристалле неоднородности толщины, кристаллических блоков, микроскопических трещин и т. д. Кроме того, поле напряжений, вызванное этими несовершенствами, может взаимодействовать с полем напряжений, вызванным магнитострикционными деформациями [66].

Нами также установлено, что величина наблюдаемого эффекта зависит от характеристик кристалла (размеры, толщина, конфигурация магнитных доменов, наличие дефектной структуры и др.). На рисунке 5.14 представлены КДО, полученные в режиме ω - сканирования, и карты обратного пространства другого кристалла FeVO_3 (образец № 2). Видно, что в этом образце КДО изначально не расщепляется на два хорошо разрешенных максимума. Вместе с тем, полуширина КДО сужается с 12,8 до 9,0 угл. с. при приложении внешнего магнитного поля.

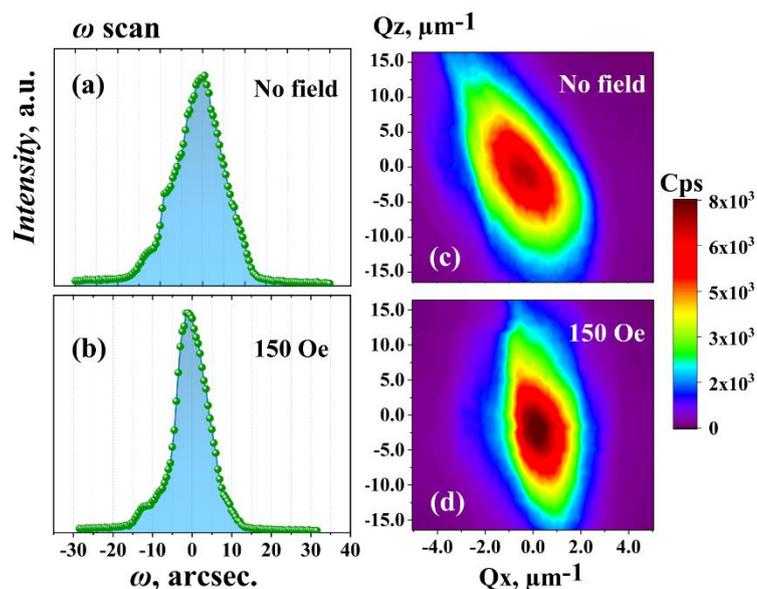


Рисунок 5.14 . Кривые дифракционного отражения (a,b) и карты обратного пространства (c, d) монокристалла FeBO_3 (образец № 2), полученные без приложения внешнего магнитного поля к образцу (a, c), и во внешнем магнитном поле 150 Э (b, d).

Карта обратного пространства образца №2 содержит один уширенный рефлекс, соответствующий узлу обратной решетки. Ширина этого рефлекса уменьшается вдоль направления Q_x при приложении внешнего магнитного поля к кристаллу. Это указывает на тенденцию к сужению КДО и рефлексов, соответствующих узлам обратной решетки при приложении внешнего поля для всех магнитоупорядоченных кристаллов.

Как указывалось, выше, обнаруженный эффект важно принимать во внимание при использовании бората железа в тех отраслях, где существенно высокое качество кристаллов. Кроме того, обнаруженная зависимость дифракционных свойств FeBO_3 от величины прикладываемого внешнего магнитного поля может позволить использовать кристаллы бората железа для модуляции ширины и интенсивности отраженного рентгеновского пучка.

Краткие выводы по Главе 5

Проведена аттестация синтезированного кристалла FeVO_3 в условиях синхротронного эксперимента на станции ядерного резонансного рассеяния ID-18 в Европейском синхротронном центре ESRF (Гренобль, Франция) с целью проверки его пригодности для монохроматизации синхротронного излучения, необходимого для мессбауэровских исследований. Полученные результаты по исследованию рентгеновских кривых качания подтверждают высокое структурное качество синтезированных кристаллов и такие образцы могут быть успешно применены в качестве монохроматоров в синхротронных технологиях нового поколения в экспериментах на основе ядерных резонансов [A1].

По результатам визуализации атомной структуры кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ (с помощью электронной микроскопии высокого разрешения) установлено отсутствие видимого локального разупорядочения атомов железа и галлия, а также точечных и протяженных дефектов кристаллической структуры [A11].

Обнаружено, что рентгеновские кривые качания кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) имеют тенденцию к уширению с увеличением концентрации диамагнитной примеси галлия, что может быть связано с небольшими искажениями структуры за счет различности ионных радиусов Fe^{3+} и Ga^{3+} . Методом рентгеновской топографии показано, что для каждого из исследованных образцов существует значительная область, свободная от дефектов и напряжений, и такие кристаллы могут быть использованы в синхротронных экспериментах [A11-A12].

Установлено, что наличие магнитных доменов, а также эффекты поверхностного магнетизма в FeVO_3 , приводят к появлению в кристаллах разупорядоченных областей и к незначительному изменению параметров решетки. Это выражается в уширении кривых дифракционного отражения и расщеплению рефлексов, соответствующих узлам обратной решетки [A11].

Глава 6. Магнитные и резонансные свойства кристаллов FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$

6.1 Магнитные свойства монокристаллов на основе бората железа по данным измерений намагниченности

Как указывалось в Главе 1, для кристаллов FeVO_3 базисная плоскость (001) является плоскостью легкого намагничивания. Магнитные моменты двух антиферромагнитных подрешеток ионов железа, а также результирующий слабый ферромагнитный момент лежат в этой плоскости.

Магнитная анизотропия с базисной плоскости чрезвычайно мала [14] и она практически не влияет на форму кривых намагничивания, полученных при приложении даже небольшого внешнего магнитного вдоль различных направлений в базисной плоскости кристалла.

На рисунке 6.1 показаны кривые намагничивания кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$, полученные при приложении поля до 50 кЭ вдоль неэквивалентных кристаллографических направлений [100] и [120], лежащих в плоскости (001).

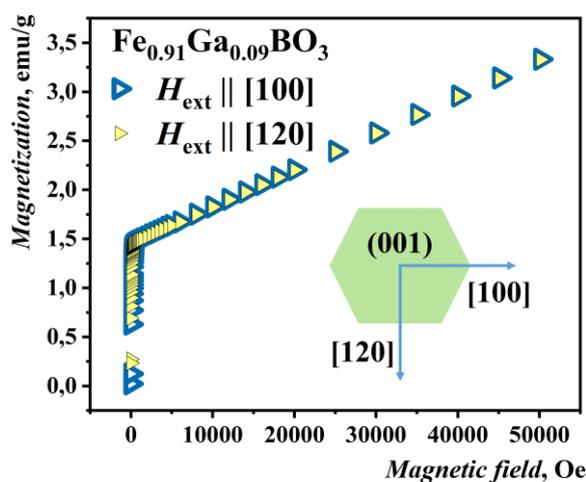


Рисунок 6.1. Полевые зависимости намагниченности кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$, измеренные при температуре 300 К при приложении внешнего магнитного поля H_{ext} вдоль направлений [100] (синие треугольники) и [120] (желтые треугольники). На вставке схематически показано взаимное расположение базисной плоскости (001) и кристаллографических направлений.

Установлено, что полевые зависимости намагниченности, измеренные вдоль этих двух направлений, идентичны. В этой связи все дальнейшие измерения

проводились с произвольной ориентацией внешнего магнитного поля в плоскости (001) кристаллов.

На рисунке 6.2 показаны температурные зависимости намагниченности кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$, измеренные во внешнем магнитном поле 100 Э, в режиме FH (field-heating, нагрев во внешнем магнитном поле) после ZFC (zero-field-cooling, охлаждения в нулевом внешнем магнитном поле) и в режиме FC (field-cooling, охлаждение во внешнем поле). Эти зависимости идентичны; из этого следует, что в кристалле $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ отсутствует температурный гистерезис намагниченности.

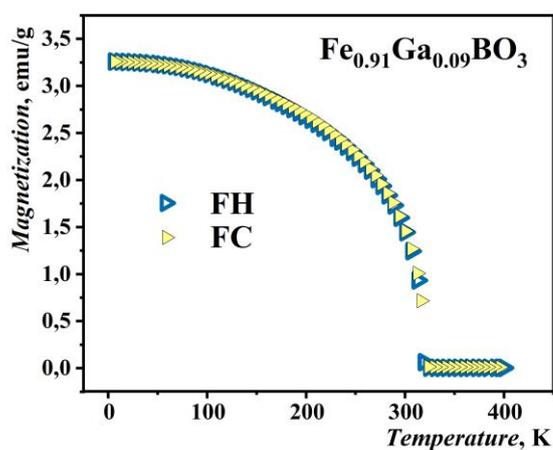


Рисунок 6.2. Температурные зависимости намагниченности кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$, измеренные во внешнем магнитном поле 100 Э в режимах FH (синие треугольники) и FC (желтые треугольники).

На рисунке 6.3 представлены кривые намагничивания в полях до 50 кЭ для монокристаллов FeVO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$, полученные при различных температурах. Эти кривые демонстрируют два разных типа поведения: резкий рост намагниченности в слабых магнитных полях.

Первая особенность обусловлена наличием в этих антиферромагнитных кристаллах нескомпенсированного магнитного момента от двух магнитных подрешеток железа (который появляется из-за взаимодействия Дзялошинского). Перемагничивание именно этого слабого ферромагнитного момента приводит к появлению петель гистерезиса. В свою очередь, поведение намагниченности в сильных магнитных полях является следствием увеличения угла скоса подрешеток под действием магнитного поля [134], сопоставимого с полем Дзялошинского. Как видно на рисунке 6.3, это приводит к линейному

росту намагниченности с увеличением магнитного поля. Такое поведение можно связать с восприимчивостью

$$\chi_{AFM} = \frac{1}{2A} \quad (6.1)$$

где A – константа антиферромагнитного обменного взаимодействия [134].

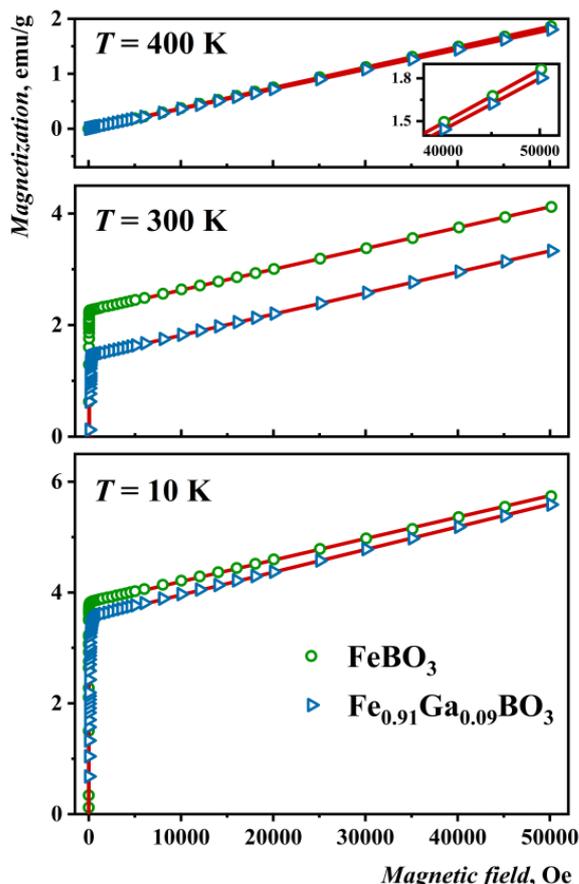


Рисунок 6.3. Полевые зависимости намагниченности кристаллов FeVO₃ (зеленые круги) и Fe_{0.91}Ga_{0.09}VO₃ (синие треугольники), измеренные при различных температурах. Красными линиями показан результат моделирования.

В работе для описания экспериментальных кривых намагничивания использован подход, основанный на модели Стонера–Вольфарта [135; 136] и ее обобщении. При этом антиферромагнитный характер исследуемого материала учитывался в первом приближении в виде дополнительного вклада в магнитную восприимчивость Нееля [137].

В такой модели плотность энергии антиферромагнетика с нескомпенсированным магнитным моментом с намагниченностью M_0 во внешнем магнитном поле H записывается в виде:

$$E = -K \cos^2(\theta - \phi) - HM_0 \cos \phi - \chi_{AFM} H^2 \cos^2 \phi, \quad (6.2)$$

где K – константа анизотропии, M_0 – намагниченность, θ – угол между направлением вектора магнитного поля и осью легчайшего намагничивания, а ϕ – угол между возможными направлениями векторов намагниченности и внешнего поля.

Первое слагаемое в формуле (6.2) описывает магнитную анизотропию, и в низкополевой области определяет процесс намагничивания.

Однако при слабой анизотропии возможен и еще один механизм намагничивания, связанный с действием поля размагничивания. Тогда константу анизотропии K можно рассматривать как эффективную величину.

Оптимальные значения параметров K , M_0 , и χ_{AFM} определялись в процессе подгонки экспериментальных и расчетных кривых.

В результате обработки экспериментальных данных установлено, что удельная намагниченность насыщения некомпенсированного момента (т.е. величина спонтанной намагниченности) для кристалла FeVO_3 составляет 3.811(6) эме/г при 10 К и 2.255(8) эме/г при 300 К. Кристалл $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ обладает меньшими значениями удельной намагниченности насыщения: 3.527(6) эме/г при 10 К и 1.442(5) эме/г при 300 К. Это связано, очевидно, с ослаблением взаимодействия между ионами Fe в структуре $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ из-за появления в их окружении диамагнитных соседей Ga.

В парамагнитной области (при температуре 400 К), кривые намагничивания для обоих кристаллов FeVO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ демонстрируют явление, получившее название индуцированный магнитным полем антиферромагнетизм см. рисунок 6.3) [138]. Это связано с тем, что с увеличением напряженности внешнего магнитного поля происходит эффективное восстановление антиферромагнитной структуры, вероятно, за счет частичного подавления тепловых колебаний, разрушающих магнитное

упорядочение. Для моделирования кривой намагничивания в парамагнитной области во внимание принимался только третий член в формуле (6.2).

Для кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ при температуре 10 К в диапазоне высоких полей можно видеть более «крутую», чем в чистом FeVO_3 , зависимость намагниченности от поля. Это объясняется более высоким значением удельной антиферромагнитной восприимчивости χ_{AFM} , которая при 10 К составляет 4.01(5) эме/Г и 3.86(5) эме/Г для кристаллов $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ и FeVO_3 , соответственно. При более высоких температурах такого существенного различия в восприимчивости не наблюдается, и при 300 К значение χ_{AFM} составляет $3.78(3) \times 10^{-5}$ эме/Г для $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ и $3.73(6) \times 10^{-5}$ эме/Г для FeVO_3 . Отметим, что для FeVO_3 значения χ_{AFM} при 10 и 300 К отличаются на ~2%, а для $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ – на ~6%. Можно заключить, что в допированных галлием кристаллах зависимость χ_{AFM} от температуры более выражена.

Константа анизотропии K существенно выше для кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ по сравнению с FeVO_3 и при температуре 300 К она составляет, соответственно, 44.9(2) эрг/см³ и 27.4(1) эрг/см³.

Температурные зависимости намагниченности кристаллов, полученные при приложении к кристаллу магнитного поля 100 Э, показаны на рисунке 6.4. Намагниченность естественным образом уменьшается с ростом температуры. Более плавный характер перехода в парамагнитное состояние для кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ можно объяснить релаксационными эффектами и большей чувствительностью к тепловым возмущениям магнитных моментов атомов Fe, в окружении которых имеются атомы Ga.

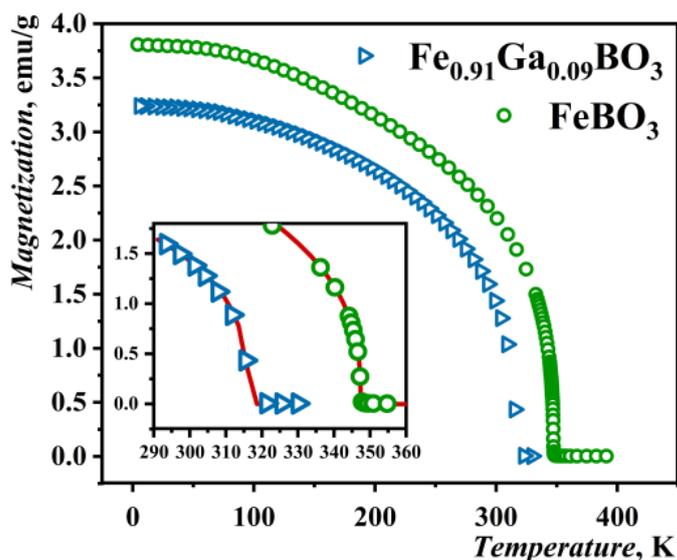


Рисунок 6.4. Температурные зависимости намагниченности кристаллов FeVO_3 (зеленые круги) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ (синие треугольники), измеренные во внешнем магнитном поле 100 Э. На вставке показан результат аппроксимации высокотемпературного диапазона зависимости $M(T)$ в соответствии с выражением (6.3).

Для уточнения температуры магнитного фазового перехода высокотемпературный диапазон зависимости $M(T)$ аппроксимирован по методу критических коэффициентов в соответствии с выражением (см. рис. 6.4, на вставке):

$$M(T) = D \cdot \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\beta \quad (6.3)$$

Здесь D [эме/г] - нормировочная константа.

Величины критического коэффициента β определены равными 0.36(1) и 0.33(1) для FeVO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$, соответственно. Такие значения β характерны для трехмерной модели Гейзенберга [139].

Отметим, что предложенная модель, предполагающая наличие микроскопических доменов со статистическим разбросом ориентаций намагниченности в них, является весьма грубым приближением в случае бората железа. В то же время, она позволила описать основные закономерности процессов намагничивания монокристаллов на основе бората железа.

6.2. Особенности сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров кристаллов FeVO_3 в широком диапазоне температур

Как известно, при мессбауэровском резонансе происходят энергетические переходы между возбужденными и основными подуровнями ядер железа ^{57}Fe . Как указывалось в Главе 1, в магнитном поле ядерные подуровни основного состояния ядра ^{57}Fe (спин $I_g = 1/2$) и возбужденного состояния (спин $I_e = 3/2$) расщепляются, соответственно, на два ($m_g = \pm 1/2$) и четыре ($m_e = \pm 1/2, \pm 3/2$) подуровня (m_i - магнитное квантовое число). Согласно правилам отбора ($\Delta m = 0, \pm 1$), оказываются возможными шесть таких переходов, и мессбауэровский спектр в этом случае состоит из шести линий (так называемый магнитный секстет, см. рисунок 6.5 а).

В парамагнитной области температур основной уровень ядра ^{57}Fe ($I_g = 1/2$; $m_g = \pm 1/2$) вырожден (так как не имеет квадрупольного момента), а возбужденный уровень ($I_e = 3/2$) может быть расщеплен кристаллическим полем на два подуровня ($m_e = \pm 1/2$ и $\pm 3/2$). Поэтому в результате переходов ($\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$) и ($\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$) мессбауэровские спектры представляют собой квадрупольный дублет.

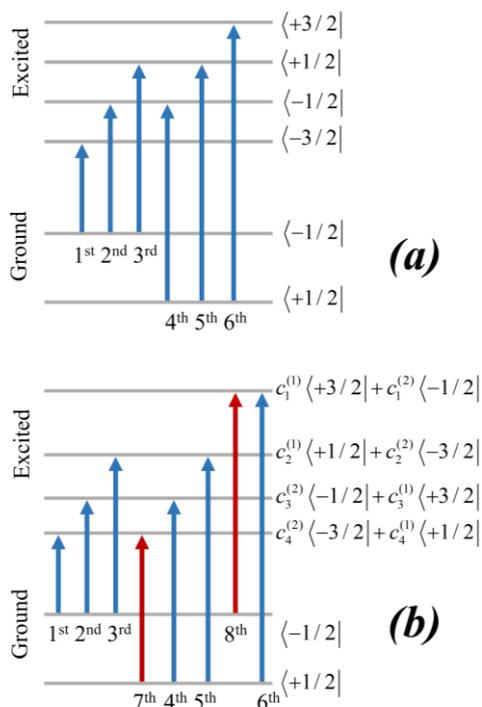


Рисунок 6.5. Схема ядерных переходов в ^{57}Fe между основным и возбужденным состояниями.

(а) – присутствует только магнитное расщепление ядерных подуровней; (б) – присутствует комбинированное магнитное дипольное и электрическое квадрупольное взаимодействие. Показан случай, когда направление магнитного сверхтонкого поля ортогонально главной оси ГЭП.

В случае комбинированного магнитного дипольного и электрического квадрупольного взаимодействия, мессбауэровский спектр необходимо описывать в рамках полного гамильтониана рассматриваемой системы, включающем оба типа взаимодействия [94].

Мессбауэровский спектр поглощения гамма-кванта с энергией $E = \hbar\omega$ в кристалле FeVO_3 определяется следующим выражением [135; 140]:

$$\sigma(\omega) = -\frac{\sigma_a \Gamma_0}{2} \text{Im} \sum_{\zeta} \sum_{\substack{m_g, m_e \\ j, m_j}} V_{m_g m_j}^{(\zeta)+} \frac{\langle m_e | \tilde{m}_j \rangle}{\tilde{\omega} - \tilde{\lambda}_j + \omega_g m_g + i\Gamma_0/2} V_{m_e m_g}^{(\zeta)} \quad (6.4)$$

где σ_a – эффективная толщина поглотителя, Γ_0 – естественная ширина резонансной линии, $\tilde{\omega} = \omega - E_0/\hbar$, E_0 – энергия резонансного перехода, $\tilde{\lambda}_j$ – собственные значения гамильтониана комбинированного сверхтонкого магнитного дипольного и электрического квадрупольного взаимодействия ядра в основном (g) и возбужденном (e) состояниях ядер ^{57}Fe [94]:

$$\hat{H}^{(g,e)} = \hat{H}_M^{(g,e)} + \hat{H}_Q^{(e)}, \quad (6.5)$$

\tilde{m}_j – проекции ядерного спина на ось квантования, для которой гамильтониан (6.5) диагонален, ω_g – ларморовская частота прецессии ядерного спина в сверхтонком магнитном поле \mathbf{H}_{hf} (которое пропорционально магнитному моменту каждой из подрешеток), $V_{m_e m_g}^{(\zeta)}$ – матричные элементы оператора взаимодействия гамма-кванта с поляризацией ζ и ядра, которые определяются коэффициентами Клебша-Джордана и функцией углового распределения интенсивности излучения для заданного направления (угла θ_k) волнового вектора гамма-кванта \mathbf{k} относительно оси квантования.

Нормированная константа электрического квадрупольного взаимодействия была определена как:

$$q = \frac{eQ_e V_{z'z'}}{4} \quad (6.6)$$

где e – заряд электрона, Q_e – квадрупольный момент ядра и $V_{z'z'}$ – наибольшее (по абсолютной величине) из главных значений тензора ГЭП.

Решение гамильтониана (6.5) сводится к рассмотрению матрицы 4x4 с двумя блоками 2x2. Как отмечалось выше, количество линий в спектре определяется правилами отбора ($\Delta m = 0, \pm 1$). В большинстве случаев, когда присутствует только магнитное расщепление ядерных подуровней ^{57}Fe , в спектре наблюдается шесть резонансных линий. Однако наличие комбинированного магнитного и электрического квадрупольного взаимодействия приводит к появлению смешанных состояний $|\tilde{m}_j\rangle$ и к увеличению числа линий в спектре с 6 до 8 (рисунок 6.5 б).

На рисунках 6.6 – 6.8 показаны мёссбауэровские спектры монокристалла FeVO_3 , полученные при различных температурах при направлении вектора k_γ перпендикулярно к плоскости (001) (то есть вдоль оси c кристалла).

При низкой температуре спектры расщепляются на несколько резонансных линий из-за магнитного сверхтонкого взаимодействия ядер ^{57}Fe с электронной оболочкой атомов железа (см. рисунок 6.6). Величина расщепления линий в спектрах определяется значением магнитного сверхтонкого поля на ядре железа $H_{\text{нф}}$, которое пропорционально магнитному моменту железа m . С ростом температуры магнитное расщепление уменьшается, что указывает на уменьшение величины m . При температурах вблизи магнитного перехода в парамагнитное состояние расщепление линий значительно уменьшается, и в парамагнитной области спектры приобретают дублетную структуру.

Во всей области температур в спектрах наблюдается значительная асимметрия в интенсивности резонансных линий и в их расположении. Это объясняется комбинированным сверхтонким взаимодействием ядер железа с магнитным и электрическим полями в кристалле в FeVO_3 .

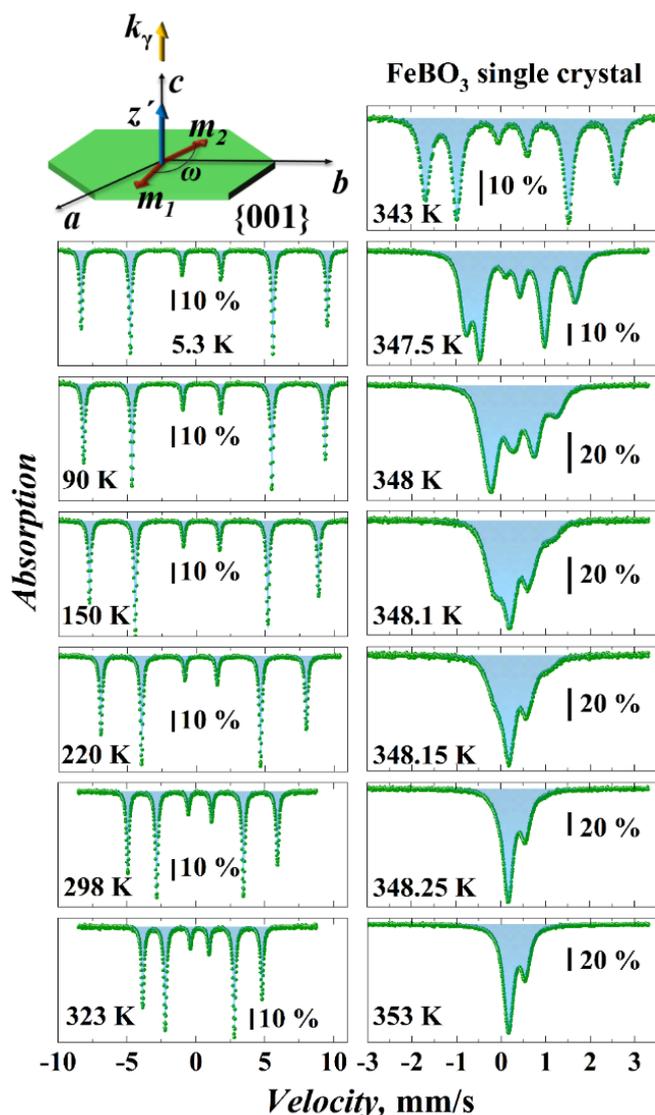


Рисунок 6.6. Мёссбауэровские спектры монокристалла бората железа FeBO_3 , полученные при различных характерных температурах. Схематически показана геометрии эксперимента, где изображена кристаллическая пластина FeBO_3 и взаимная ориентация магнитных моментов (m_1 и m_2), главной оси ГЭП (z') и вектора распространения γ -квантов k_γ .

Пример анализа такого спектра, полученного при температуре 5 К, показан на рисунке 6.7. При аппроксимации спектра шестью отдельными линиями Псевдо-Фойта, относительные интенсивности основных резонансных линий находятся в соотношении $I_1 : I_2 : I_3 : I_4 : I_5 : I_6 \approx 3.075 : 4 : 0.978 : 1.121 : 4 : 2.936$. Учитывая геометрию нашего эксперимента, это соответствует случаю, когда магнитные моменты атомов железа лежат в плоскости кристалла (001).

Две дополнительные линии I_7 и I_8 , которые появляются в результате смешивания возбужденных состояний ядер ^{57}Fe , имеют относительные интенсивности $I_7 : I_8 = 0.00047 : 0.0017$. С учетом изомерного сдвига, эти линии (I_7 и I_8) расположены на шкале скоростей при -1.746 мм/с и $+2.957$ мм/с, соответственно, но плохо различимы на уровне шумов (рисунок 6.7).

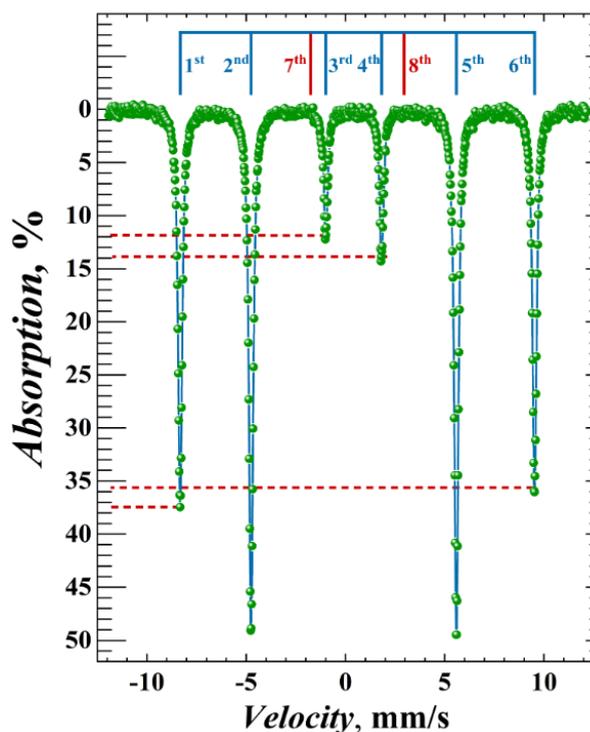


Рисунок 6.7. Экспериментальный мессбауэровский спектр многокристалла FeVO_3 при температуре 5 К (точки) и его аппроксимация линиями Псевдо-Фойгта (сплошные линии). Положения линий и их асимметрия показаны гребенкой и пунктирными линиями, соответственно.

С повышением температуры интенсивность двух дополнительных линий растет. На рисунке 6.8 показан спектр кристалла FeVO_3 , полученный при температуре 345 К. Помимо основной шестерки резонансных линий становится возможным различить и дополнительные линии. Их положение на шкале скоростей - 0.094 мм/с и +1.037 мм/с (7 и 8 линии, соответственно). Обратим также внимание на увеличившуюся асимметрию линий спектра. Аппроксимация основного «секстета» линиями Псевдо-Фойгта позволяет оценить отношение интенсивностей как $I_1 : I_2 : I_3 : I_4 : I_5 : I_6 = 3.513 : 4.000 : 0.857 : 1.314 : 4.000 : 2.890$.

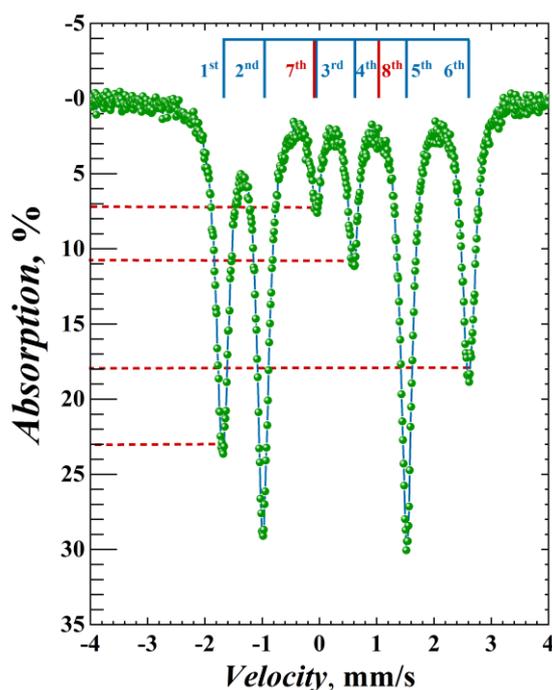


Рисунок 6.8. Экспериментальный мессбауэровский спектр FeVO_3 при температуре 345 К (точки) и его аппроксимация линиями Псевдо-Фойгта (сплошные линии). Положения линий и их асимметрия показаны гребенкой и пунктирными линиями, соответственно.

Когда энергии магнитного дипольного и электрического квадрупольного взаимодействий становятся сравнимыми по величине (непосредственно вблизи температуры магнитного фазового перехода), появление двух дополнительных линий 7-й и 8-й заметно влияет на характер расщепления резонансных линий и форму мессбауэровского спектра.

В парамагнитной области температур в результате переходов между основным $I_g = (1/2; m_g = \pm 1/2)$ и возбужденным ($I_e = 3/2; m_e = \pm 1/2$ и $\pm 3/2$) состояниями ядра ^{57}Fe мессбауэровские спектры представляют собой квадрупольные дублеты (см. рисунок 6.6).

Зная направление главной оси ГЭП z' и k_γ можно сопоставить каждой линии в дублете соответствующий ядерный переход. В нашем случае в спектре при температуре 348.5 К (рисунок 6.6) для $k_\gamma \perp z'$ более интенсивная линия отвечает переходу $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$, а менее интенсивная линия переходу $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$. Такое положение линий указывает на то, что параметр квадрупольного взаимодействия имеет отрицательное значение $q \sim eQ_e V_{z'z'} < 0$. Поскольку

квадрупольный момент ядра Fe^{57} имеет положительное значение $Q_e > 0$ [101], то отсюда следует, что $V_{z'z'} < 0$.

По результатам совокупности измерений мессбауэровских спектров в широкой области температур и их обработки вышеприведенными моделями значения основных параметров сверхтонкого взаимодействия приведены на рисунке 6.9 и в численном виде – в Приложении 3. Даны значения магнитного поля на ядре атомов железа H_{hf} , константы электрического квадрупольного взаимодействия q и изомерного сдвига δ .

Установлено, что величина изомерного сдвига δ уменьшается с ростом температуры от 0.508 мм/с при 5.3 К до 0.350 мм/с при 373 К, и её температурная зависимость характерна для эффекта Доплера второго порядка. Величина константы квадрупольного взаимодействия q монотонно убывает с ростом температуры. Это указывает, что исследованном диапазоне температур в кристалле FeVO_3 не происходит структурных превращений. Этот результат согласуется с данными рентгеноструктурного анализа, которые также свидетельствуют об отсутствии структурных фазовых переходов в FeVO_3 в области температур 298 – 400 К (см. Главу 4).

При температуре 5.3 К величина магнитного поля H_{hf} равна 55.436(1) Тесла. Вблизи магнитного фазового перехода значение H_{hf} довольно резко обращается в ноль в небольшом интервале температур. Для уточнения значения T_N и определения типа и размерности магнитного упорядочения экспериментальная зависимость $H_{hf}(T)$ вблизи T_N была аппроксимирована расчетными кривыми по модели критических коэффициентов (в соответствии с выражением 6.3). В результате такой обработки мы получили для кристалла FeVO_3 значение температуры $T_N = 348.4(1)$ К, $\beta = 0.35(4)$ и $D = 68.175(3)$ Т. Такие параметры хорошо согласуются с нашими результатами анализа измерений намагниченности (см. параграф 6.1)

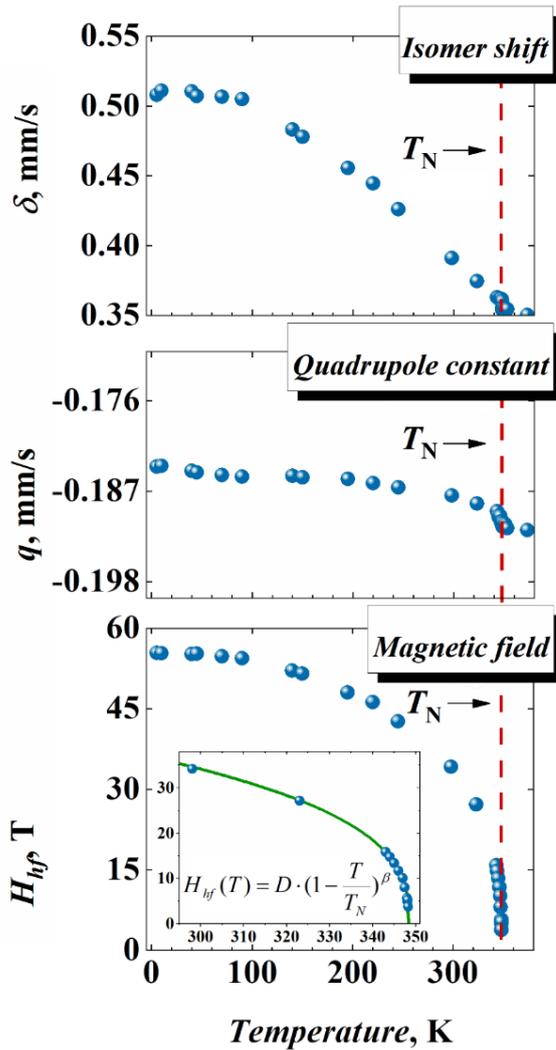


Рисунок 6.9. Температурные зависимости параметров сверхтонкого взаимодействия, полученные из мёссбауэровских спектров монокристалла FeVO_3 . δ – изомерный сдвиг, q – константа электрического квадрупольного взаимодействия и H_{hf} – эффективное магнитное поле на ядре атомов железа,

Из зависимости изомерного сдвига от температуры $\delta(T)$ можно оценить «мессбауэровскую» температуру Дебая, которая характеризует жесткость связи атомов железа в кристаллической решетке FeVO_3 [129].

Температурная зависимость $\delta(T)$ может быть представлена следующим выражением [101]:

$$\delta_{\text{exp}} = \delta_0 + \delta_{SOD} = \delta_0 - \frac{9k_B}{16M_{\text{eff}}c} \left[\theta_M + 8T \left(\frac{T}{\theta_M} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_M}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right], \quad (6.7)$$

где δ_0 – истинная величина изомерного сдвига, δ_{SOD} – релятивистская поправка связанная с тепловым движением атомов, k_B – постоянная Больцмана, M_{eff} – эффективная масса мёссбауэровского атома участвующего в

коллективных колебаниях с лигандами, θ_M - «мёссбауэровская» температура Дебая для атомов Fe и x - переменная интегрирования. Для аппроксимации экспериментальной зависимости изомерного сдвига использовалась упрощенная формула

$$\delta_{\text{exp}} = \delta_0 - k \cdot T \left(\frac{T}{\theta_M} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_M}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (6.8)$$

где δ_0 - значение изомерного сдвига при низких температурах, когда

$$k = \frac{9k_B}{2M_{\text{eff}}c}$$

вклад релятивистской поправки пренебрежимо мал, рассчитанный при $M_{\text{eff}} = 57$ Da (в Дальтонах) для атома ^{57}Fe в FeVO_3 . Значение $\delta_0 = 0.51$ (мм/с), полученное из эксперимента при температуре 5 К, фиксировалось при аппроксимации. На рисунке 6.10 показана экспериментальная зависимость параметра изомерного сдвига от температуры и её аппроксимация формулой (6.8). Установлено, что наилучшее согласие достигается при $\theta_M = 440(6)$ К.

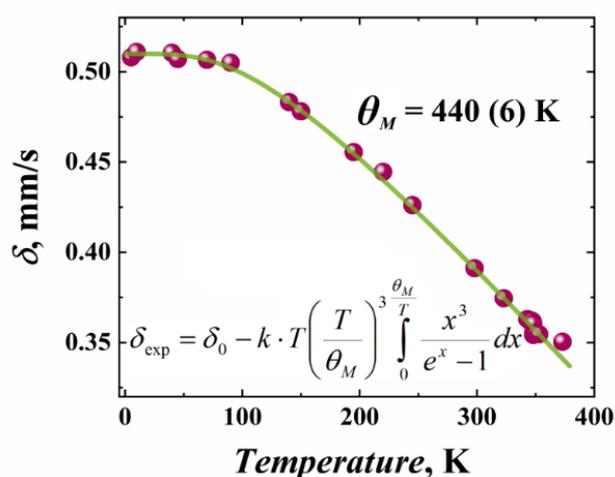


Рисунок 6.10. Температурная зависимость изомерного сдвига в монокристалле FeVO_3 (точки) и её аппроксимация по формуле (6.8) – (сплошная линия).

6.3. Влияние магнитной доменной структуры на поляризационные эффекты в мёссбауэровских спектрах монокристаллов бората железа FeVO_3

Для применения кристаллов бората железа в синхротронных технологиях большое значение имеет учет поляризационных эффектов.

В нашей работе для изучения поляризационных эффектов кристалл FeVO_3 был ориентирован таким образом, что нормаль (x) к базисной плоскости (001) составляла угол θ_γ к направлению волнового вектора γ - квантов k_γ (см. рисунок 6.11).

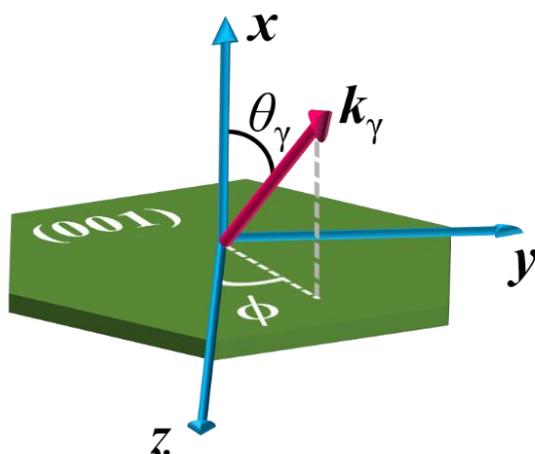


Рисунок 6.11. Схематическая ориентация базисной плоскости (001) монокристалла FeVO_3 и волнового вектора γ - кванта k_γ . Здесь z – ось квантования (направление вектора магнитного момента), ϕ – угол между проекцией вектора k_γ на плоскость (y, z) и осью квантования, θ_γ – угол между вектором k_γ и осью x .

На рисунке 6.12, слева показаны мёссбауэровские спектры монокристалла FeVO_3 для разных значений угла θ_γ , полученные при комнатной температуре, т.е. существенно ниже точки магнитного фазового перехода. Видно, что с увеличением угла θ_γ интенсивности I_i первой и шестой линий спектра (связанных с резонансными переходами между ядерными подуровнями ^{57}Fe с проекциями спина ядра $-3/2 \rightarrow -1/2$ и $+3/2 \rightarrow +1/2$) увеличиваются, а интенсивности второй и пятой линий (связанных с переходами $-1/2 \rightarrow -1/2$ и $+1/2 \rightarrow +1/2$) уменьшаются. Было установлено, что соотношение $I_{2,5}/I_{1,6}$

составляет 1.333(1), 1.102(2), 0.875(3) и 0.739(3) для углов $\theta_\gamma = 0, 20, 35$ и 45° , соответственно.

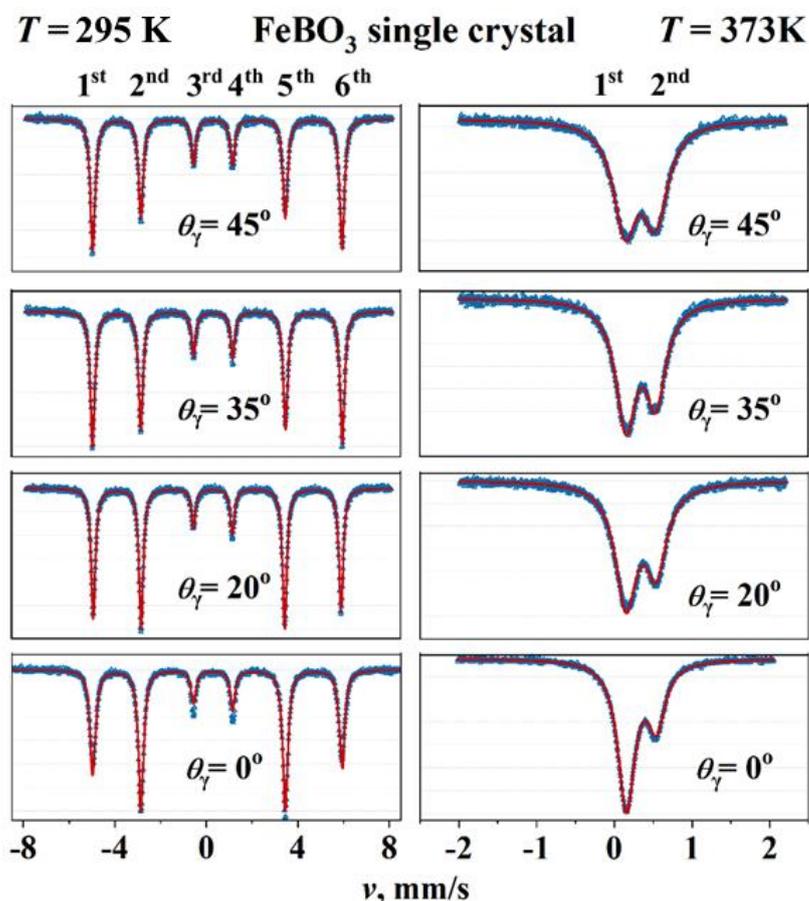


Рисунок 6.12. Мёссбауэровские спектры монокристалла FeBO_3 , ориентированного базисной плоскостью (001) под различными углами к волновому вектору γ - квантов k_γ (см. Рис. 6.11). Спектры получены при температуре 295 К ($T < T_N$, слева) и 373 К ($T > T_N$, справа). Синие точки – экспериментальные данные, красная огибающая линия – результат модельной обработки спектра. Сверху указаны порядковые номера резонансных линий.

В предыдущем разделе (6.2) был рассмотрен случай, когда вектор k_γ направлен вдоль нормали к поверхности кристалла, так что усреднение в спектрах, измеренных при низких температурах, по хаотической поляризации γ - квантов сводилось к сумме по двум проекциям оператора ядерного тока \hat{j}_z и

\hat{J}_y с равными весами. При этом в мессбауэровском спектре соотношение интенсивностей пар крайних линий $I_{2,5}/I_{1,6}$ магнитной сверхтонкой структуры (без учета эффектов слабой асимметрии пар линий за счет перемешивания квантовых состояний) выражается простой формулой

$$\frac{I_{2,5}^{(90)}}{I_{1,6}^{(90)}} \approx \frac{4}{3} \quad (6.9)$$

Здесь через $I^{(90)}$ обозначены интенсивности линий для случая, когда угол $\phi = 90^\circ$, т.е. вектор \mathbf{k}_γ направлен вдоль нормали к поверхности кристалла.

Однако, когда вектор \mathbf{k}_γ отклоняется от нормали, описанный выше случай усложняется, поскольку необходимо учитывать ориентацию плоскости поворота вектора \mathbf{k}_γ относительно оси квантования z или относительно направления магнитного момента атома железа.

Рассмотрим несколько предельных ориентации магнитных моментов атомов железа в плоскости исследуемого кристалла. Если кристалл имеет единственное направление магнитных моментов, то для случая $\phi = 0^\circ$ поворот вектора \mathbf{k}_γ происходит в плоскости (xz) , соотношение интенсивностей пар крайних линий в спектре принимает вид

$$\frac{I_{2,5}^{(0)}}{I_{1,6}^{(0)}} = \frac{4 \cos^2 \theta_\gamma}{3(1 + \sin^2 \theta_\gamma)} \quad (6.10)$$

Здесь через $I^{(0)}$ обозначены интенсивности линий для случая, когда $\phi = 0^\circ$. Для $\phi = 90^\circ$ соотношение интенсивностей пар крайних линий будет определяться выражением (6.9).

При произвольных значениях угла ϕ соотношение интенсивностей пар крайних линий спектра будет находиться в интервале между его значениями в (6.9) и (6.10). Для случая хаотически ориентированных магнитных доменов в плоскости кристалла, т.е. хаотического распределения векторов магнитных моментов атомов железа в этой плоскости получаем

$$\frac{\bar{I}_{2,5}}{\bar{I}_{1,6}} = \frac{2(1 + \cos^2 \theta_\gamma)}{3}, \quad (6.11)$$

Здесь через \bar{I} обозначены усредненные значения интенсивности линий для случая хаотической ориентации магнитных доменов.

Как указывалось, выше, в кристаллах FeVO_3 существует магнитная доменная структура. Доменные слои параллельны базисной плоскости кристалла и разделены блоховскими доменными границами, ортогональными этой плоскости [28].

Группа симметрии FeVO_3 содержит инверсионную ось третьего порядка, которая ортогональна базисной плоскости (т.е. направлена вдоль оси x на рисунке 6.11). Это означает существование шести ориентаций для направлений намагниченности в доменах. Направление намагниченности определяется слабым ферромагнитным моментом, который образован за счет скоса двух антиферромагнитных подрешеток. Такая модель позволяет учесть все комбинации, когда взаимные ориентации намагниченностей в доменах образуют углы 60° , 120° и 180° . В результате получаем

$$\frac{I_{2,5}^{(n60)}}{I_{1,6}^{(n60)}} = 4 \frac{1 + \cos^2 \theta_\gamma}{3(3 - \cos^2 \theta_\gamma)}. \quad (6.12)$$

Здесь через $I^{(n60)}$ обозначены интенсивности линий для случая, когда конфигурация направлений магнитных моментов в базисной плоскости кристалла определяется как $\phi_n = \phi_0 + n60^\circ$

Эти выражения были использованы нами для описания мёссбауэровских спектров монокристаллов FeVO_3 . Как можно видеть (см. рисунок 6.12), экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с результатами модельной обработки.

Мёссбауэровские спектры FeVO_3 , полученные выше температуры магнитного упорядочения ($T > T_N$) показаны на рисунке 6.12, справа.

Интенсивность линий зависят от ориентации оси градиента электрического поля (ГЭП) относительно вектора k_γ и от величины параметра асимметрии η . При аксиально симметричном ГЭП ($\eta = 0$) относительная интенсивность линий I в дублете как функция угла θ_γ между главной осью ГЭП (которая, направлена вдоль оси третьего порядка, т.е. x на рисунке 6.11) и вектором k_γ дается выражением []:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{1 + \cos^2 \theta_\gamma}{\frac{2}{3} + \sin^2 \theta_\gamma} \quad (6.13)$$

В соответствии с этим выражение, интенсивность резонансных переходов $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ убывает с увеличением угла θ_γ , а интенсивность переходов $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ растет. В мёссбауэровских спектрах это выражается в постепенном «выравнивании» интенсивностей линий дублета при повороте кристаллической пластины относительно вектора k_γ (см. рисунок 6.12, справа).

На рисунке 6.13 показаны спектры монокристалла FeVO_3 , полученные вблизи температуры магнитного фазового перехода ($T_N = 348 \text{ K}$). В этой области наличие комбинированного магнитного дипольного и электрического квадрупольного сверхтонкого взаимодействия, а также температурных флуктуаций, существенно модифицирует форму спектра и асимметрию интенсивностей пар линий. Как и в случае магнитного секстета, с увеличением угла θ_γ возрастают интенсивности крайних линий и уменьшается асимметрия центральных линий спектра.

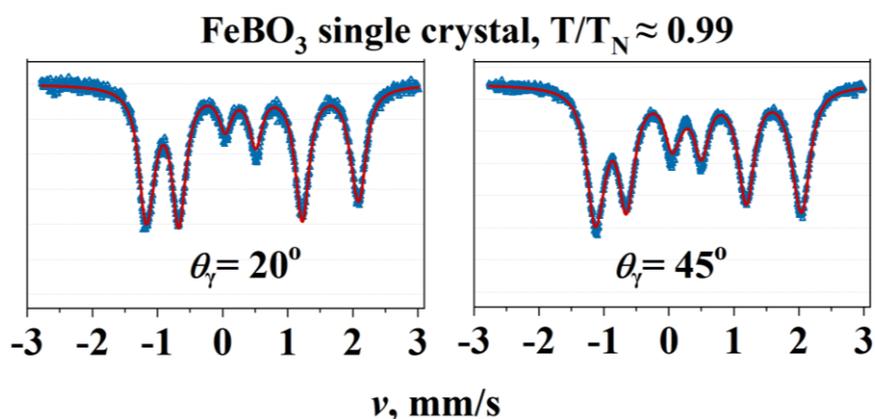


Рисунок 6.13. Мёссбауэровские спектры монокристалла FeBO₃, ориентированного базисной плоскостью (001) под различными углами к волновому вектору γ - квантов k_γ (см. 6.11). Спектры получены при температуре вблизи магнитного фазового перехода ($T \sim T_N$). Синие точки – экспериментальные данные, красная огибающая линия – результат модельной обработки спектра.

Смоделированные мёссбауэровские спектры монокристалла FeBO₃ представлены на рисунке 6.14(а). Для детальной визуализации показан фрагмент спектра в диапазоне скоростей, ограниченный $[-6; -2]$ мм/с, где расположены 1-я и 2-я линии спектра. Видно, что в отличие от стандартного случая ферромагнетика (когда имеется единственное направление магнитных моментов), в борате железа интенсивности 2-й (и, аналогично, 5-й) линии спектра не обращаются в ноль при $\theta_\gamma = 90^\circ$ [101]. Это является следствием существования в FeBO₃ магнитной доменной структуры и, соответственно, наличия нескольких направлений магнитных моментов. Данный факт необходимо принимать во внимание при исследованиях, например, процессов спиновых переориентаций в слабоферромагнитных кристаллах.

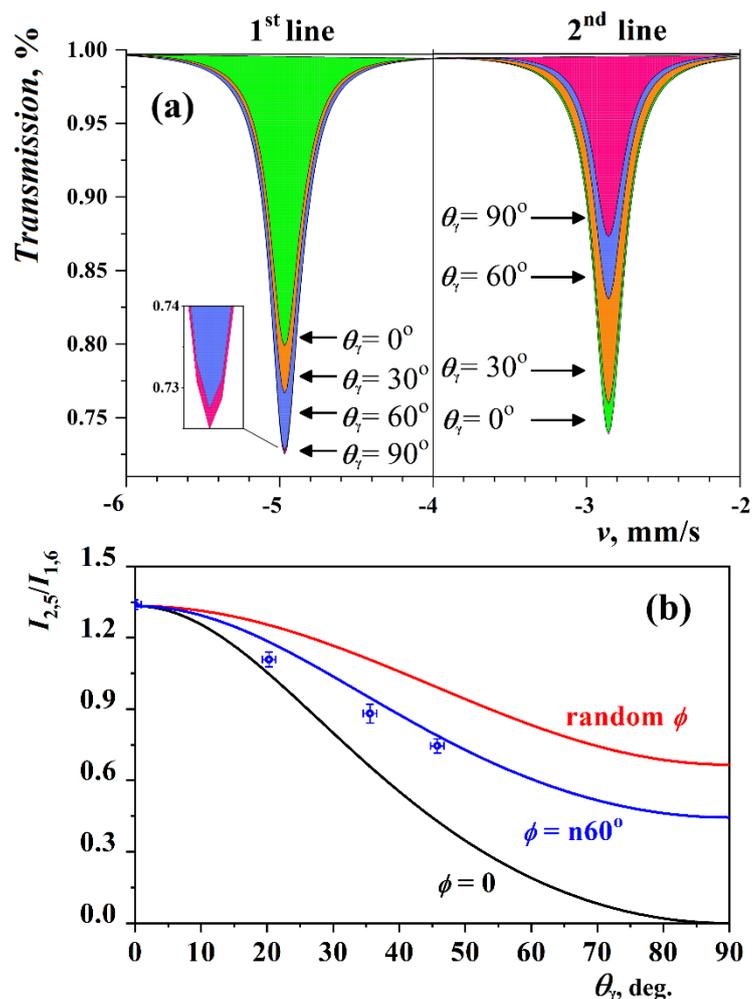


Рисунок 6.14. (а) Смоделированные мессбауэровские спектры монокристалла FeVO_3 при $T = 295$ К для случая ориентации базисной плоскости кристалла (001) под различными углами к волновому вектору γ - квантов k_γ ; (б) Угловая зависимость отношения интенсивностей линий $I_{2,5}/I_{1,6}$ мессбауэровского спектра, рассчитанная для случаев единственного направления магнитных моментов в плоскости кристалла (черная линия) и хаотически ориентированных магнитных доменов (красная линия). Синяя линия представлена для случая, когда магнитные моменты в доменах ориентированы вдоль кристаллографических осей тригональной решетки в соответствии с выражением $\phi_n = \phi_0 + n60^\circ$. Синими точками показаны экспериментальные значения $I_{2,5}/I_{1,6}$, полученные в результате модельной обработки мессбауэровских спектров, представленных на рисунке 6.12.

Экспериментально определенная угловая зависимость отношения интенсивностей резонансных линий (синие точки, рисунок 6.14, b) хорошо согласуется с рассчитанной для случая, когда взаимные ориентации намагниченностей в доменах образуют углы $60, 120$ и 180° (т.е. конфигурации $\phi_n = \phi_0 + n60^\circ$) (синяя линия, рисунок 6.14, b). Небольшое отличие экспериментальных и теоретически рассчитанных значений может быть связано с тем, что для простоты модели мы пренебрегли существованием слоистой (вдоль оси третьего порядка) доменной структуры [14]. Кроме того, такое различие может быть обусловлено механизмами, связанными с магнитоупругим взаимодействием, которое в борате железа проявляется чрезвычайно сильно, из-за особенностей его кристалломагнитной структуры [130].

Таким образом, сравнение экспериментальной и теоретической угловых зависимостей соотношения интенсивностей линий в мёссбауэровских спектрах позволяет оценить конфигурацию магнитных доменов в исследуемом кристалле.

Полученные результаты могут быть полезны для применения кристаллов FeVO_3 в новых высокотехнологичных отраслях, в частности – в синхротронных экспериментах на основе ядерных резонансов, когда эффекты поляризации мёссбауэровского излучения играют решающую роль для монохроматизации излучения.

6.4 Мессбауэровские исследования монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ и параметры сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe

На рисунке 6.15 представлена кристаллическая структура FeVO_3 . Как видно, каждый атом железа находится в окружении шести других атомов Fe, образующих октаэдр. Три из этих атомов Fe находятся на расстоянии $1/6$ параметра решетки c выше центрального атома Fe (относительно плоскости ab), а три других – ниже.

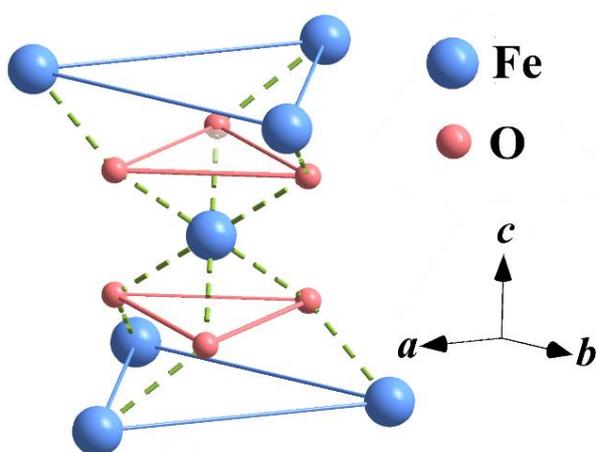


Рисунок 6.15. Фрагмент кристаллической структуры кристалла FeVO_3 . В центре показан атом железа и его ближайшее окружение другими атомами железа и кислорода. Зелеными штриховыми линиями условно показаны обменные связи, обеспечивающие взаимодействия между атомами железа в разных слоях [15].

В кристаллической решетке кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ появляются неэквивалентные положения атомов железа с различным ближайшим атомным окружением. Если предположить, что атомы железа и галлия случайным образом распределены по позициям в кристаллической решетке, то вероятность нахождения атомов галлия в ближайшем окружении атомов железа будет подчиняться биномиальному закону распределения вероятности:

$$P_m(x, n) = \frac{n!}{m!(n-m)!} x^m (1-x)^{n-m}, \quad (6.14)$$

где m – число атомов галлия в ближайшем окружении атомов железа, n – общее число атомов металлов в ближайшем окружении атомов железа, а x – концентрация атомов галлия. В нашем случае $n = 6$.

В соответствии с выражением (6.14), для кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ значимыми оказываются три типа окружения атомов железа. Вероятность для центрального атома Fe иметь среди ближайших соседей все шесть атомов Fe составляет $P \approx 0.57$ ($m = 0$). Для пяти соседних атомов Fe и одного Ga вероятность равна $P \approx 0.34$ ($m = 1$). Для четырех соседних атомов Fe и двух Ga вероятность равна $P \approx 0.08$ ($m = 2$).

В соответствии с этим распределением в нашей работе анализ мессбауэровских спектров кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ проводился в рамках суперпозиции парциальных спектров, соответствующих разным m . Площади этих парциальных спектров, принимались в соответствии с распределением (6.14). При этом зависимость величин магнитного сверхтонкого поля H_{hf} и изомерного сдвига δ от числа атомов галлия может быть представлена в виде:

$$\begin{aligned} H_{\text{hf}}(m) &= H_{\text{hf}}(0) + m\Delta H_{\text{hf}}, \\ \delta(m) &= \delta(0) + m\Delta\delta \end{aligned} \quad (6.15)$$

(здесь и далее $\Delta\delta$ и ΔH_{hf} это изменения сверхтонких параметров мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe , вызванные замещением атома Fe на атом Ga в ближайшем окружении атома Fe).

В рамках использованной модели мы внесли необязательное предположение, что распределения вероятностей сверхтонкого магнитного поля будут одинаковы для атомов Fe с различным типом окружением (т.е для $m = 0, 1, 2$).

На рисунке 6.16 для сравнения показаны мессбауэровские спектры кристаллов FeVO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$, измеренные при $T = 90$ К. Спектр FeVO_3 представляет собой шестерку резонансных линий (при температурах вдали от точки магнитного перехода интенсивности двух (7-й и 8-й) дополнительных линий пренебрежимо малы). Величина изомерного сдвига типична для высокоспинового состояния железа Fe^{3+} и составляет $\delta = 0.5080(3)$ мм/с. Значение нормированной константы квадрупольного взаимодействия $q = -$

0.1855 (3) мм/с. Величина сверхтонкого магнитного поля H_{hf} составляет 54.392(1)Т.

Спектр кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ при 90 К также близок по форме к секстету с параметрами $\delta = 0.499(1)$ мм/с, $\Delta\delta = -0.006(1)$ мм/с, $q = -0.120(2)$ мм/с, $H_{\text{hf}} = 54.01(1)$ Т ($\Delta H_{\text{hf}} = -0.81(2)$ Т).

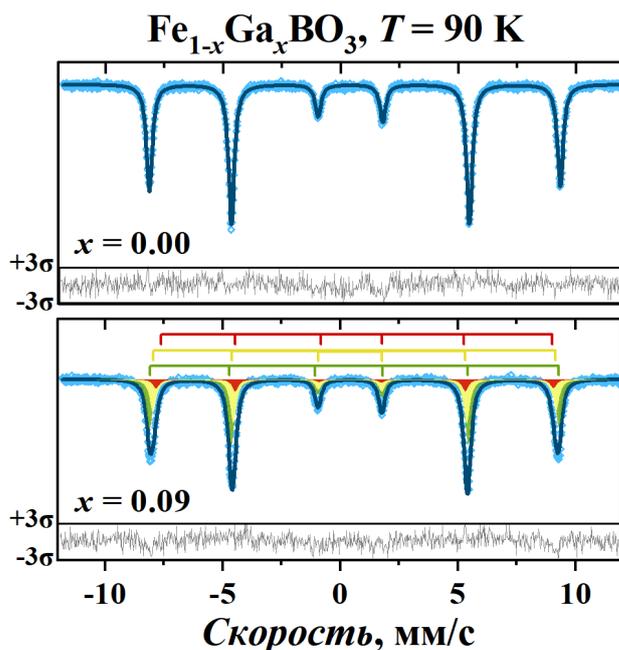


Рисунок 6.16. Мёссбауэровские спектры кристаллов FeVO_3 (сверху) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ (снизу), измеренные при $T = 90$ К. Точки – экспериментальные данные, закрашенные области – парциальные компоненты спектра, огибающая линия – результат модельной обработки спектра.

Спектр монокристалла FeVO_3 при комнатной температуре имеет шестёрку хорошо разрешенных узких резонансных линий (рисунок 6.17). Спектр характеризуется сверхтонкими параметрами $\delta = 0.3912(2)$ мм/с, $q = -0.1875(4)$ мм/с и $H_{\text{hf}} = 34.178(2)$ Т.

Резонансные линии в спектре кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ при 300 К характеризуются сильным ассиметричным уширением к центру тяжести мёссбауэровского спектра (см. рисунок 6.17). Распределение вероятностей магнитного поля $P(H_{\text{hf}})$ существенно уширено по сравнению с распределением для кристалла FeVO_3 (см. рисунок 6.18). Определенные в рамках модели величины изомерного сдвига и константы квадрупольного взаимодействия составили $\delta = 0.394(5)$ мм/с, $\Delta\delta = -0.004(1)$ мм/с, $q = -0.120(2)$ мм/с.

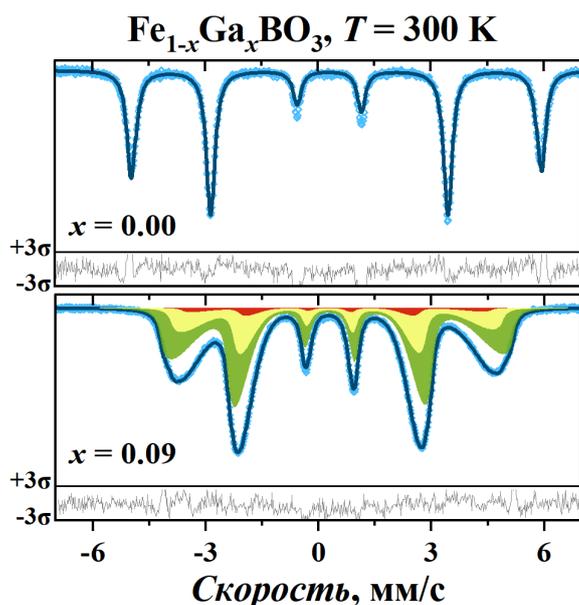


Рисунок 6.17. Мёссбауэровские спектры кристаллов FeVO_3 (сверху) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ (снизу), измеренные при $T = 300$ К. Точки – экспериментальные данные, закрашенные области – парциальные компоненты спектра, огибающая линия – результат модельной обработки спектра.

Величина магнитного сверхтонкого поля при 300 К (как максимального, так и с учетом добавки ΔH_{hf}) в $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ существенно меньше, чем в FeVO_3 , и составляет $H_{\text{hf}} = 29.358(6)$ Т и $\Delta H_{\text{hf}} = 1.652(2)$ Т. Такое различие связано, очевидно, с ослаблением взаимодействия между ионами Fe в структуре $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ за счет появления в их окружении диамагнитных «соседей» Ga. Энергия магнитной анизотропии, вычисленная в рамках модели, составила $1.06 \cdot 10^{-17}$ Дж для FeVO_3 и $8.09 \cdot 10^{-20}$ Дж для $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$.

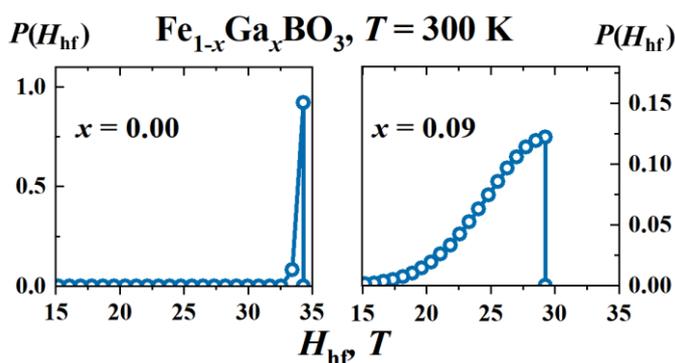


Рисунок 6.18. Восстановленные распределения вероятности магнитного сверхтонкого поля в мёссбауэровских спектрах кристаллов FeVO_3 (слева) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ (справа) при 300К.

На рисунке 6.19 приведены спектры кристаллов FeVO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$, полученные при температурах вблизи магнитного фазового перехода 346 и 318 К, соответственно. Такой выбор температур обусловлен близостью к точкам магнитного перехода T_N (по данным мёссбауэровской спектроскопии, $T_N \sim 348$

для FeVO_3 и $T_N \sim 320$ К для $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$). Это дает возможность корректно сравнивать сверхтонкие параметры спектров кристаллов, т.к. для каждого из составов в этом случае выполняется соотношение $T/T_N \approx 0.99$.

Для кристалла FeVO_3 , несмотря на близость к T_N , спектр состоит из хорошо разрешенного секстета с параметрами $\delta = 0.3617(2)$ мм/с и $q = -0.1900(3)$ мм/с (см. рисунок 6.19, сверху). Распределения вероятностей магнитных полей $P(H_{\text{hf}})$ характеризуется единственным максимумом с $H_{\text{hf}} = 11.728(6)$ Т (см. рисунок 6.20).

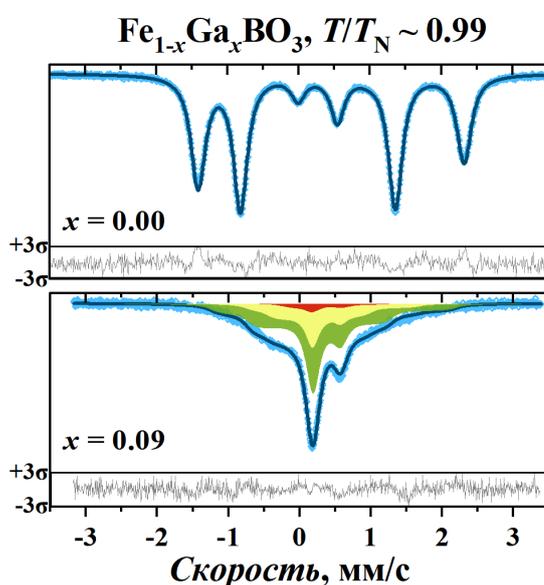


Рисунок 6.19. Мёссбауэровские спектры кристаллов FeVO_3 (сверху) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ (снизу), измеренные вблизи температуры магнитного перехода ($T/T_N \approx 0.99$). Точки – экспериментальные данные, закрашенные области – парциальные компоненты спектра, огибающая линия – результат модельной обработки спектра.

Несмотря на то, что при $T/T_N \approx 0.99$ для $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ в мёссбауэровском спектре имеется вклад с максимальной величиной магнитного поля $H_{\text{hf}} = 11.31(6)$ Т, сопоставимого с таковой для FeVO_3 , формы мёссбауэровских спектров кристаллов существенно отличаются (рисунок 6.19). Спектр монокристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ является, по сути, суперпозицией дублета и плохо разрешенной магнитной компоненты. Такой вид спектра находит свое отражение в распределении вероятностей магнитных полей $P(H_{\text{hf}})$, которое имеет наиболее интенсивный максимум в нуле, и широкое плечо в сторону увеличения магнитного сверхтонкого поля. Это означает, что при данной температуре в монокристалле $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ сосуществуют парамагнитные и магнитоупорядоченные состояния.

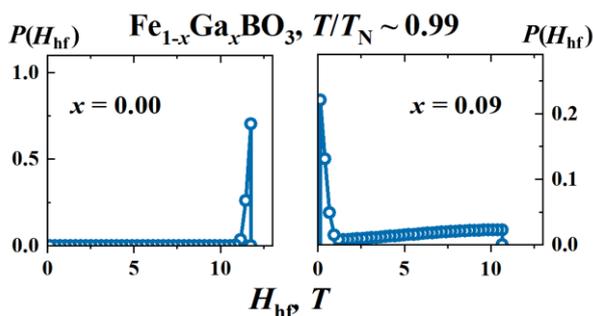


Рисунок 6.20. Восстановленные распределения вероятности магнитного сверхтонкого поля в мёссбауэровских спектрах кристаллов FeVO_3 (слева) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ (справа) при $T/T_N \approx 0.99$.

Энергия магнитной анизотропии при $T/T_N \approx 0.99$ составляет $(3.82 \pm 0.31) \cdot 10^{-18}$ Дж для FeVO_3 и $(5.05 \pm 0.45) \cdot 10^{-21}$ Дж для $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$. Такое различие в величинах энергии магнитной анизотропии связано с понижением степени упорядочения магнитной подсистемы в кристалле $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ за счет частичного изоморфного замещения атомов Fe на атомы Ga.

В заключение отметим, что в кристалле $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$, в силу отличия электронной структуры и ионных радиусов атомов Ga и Fe, происходит изменение внутрикристаллических электрических полей и перераспределение электронной плотности в кристаллической решетке [110]. Это может приводить к локальному отклонению главной оси тензора ГЭП от ориентации вдоль оси третьего порядка. Кроме того, из-за спин-орбитальной связи, изменение внутрикристаллических полей может проявиться и в виде локального изменения направления магнитного сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe [110].

6.5. Температуры магнитного упорядочения в твердых растворах $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ по данным измерения намагниченности и мёссбауэровской спектроскопии

Как показали результаты магнитометрии и мессбауэровских исследований, температура магнитного упорядочения T_N в кристаллах $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ естественным образом уменьшается по сравнению с кристаллами «чистой» фазы FeVO_3 . Это происходит за счет увеличения эффективного расстояния между парамагнитными атомами Fe при внедрении в структуру

диамагнитных атомов Ga, что приводит к ослаблению обменного взаимодействия.

На рисунке 6.21 приведена зависимость T_N в кристаллах $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ от концентрации ионов Ga x . Зависимость получена из экспериментальных данных мёссбауэровской спектроскопии и температурных измерений намагниченности. Мы установили, что данные, полученные различными методами для одинаковых составов кристаллов, находятся в хорошем согласии.

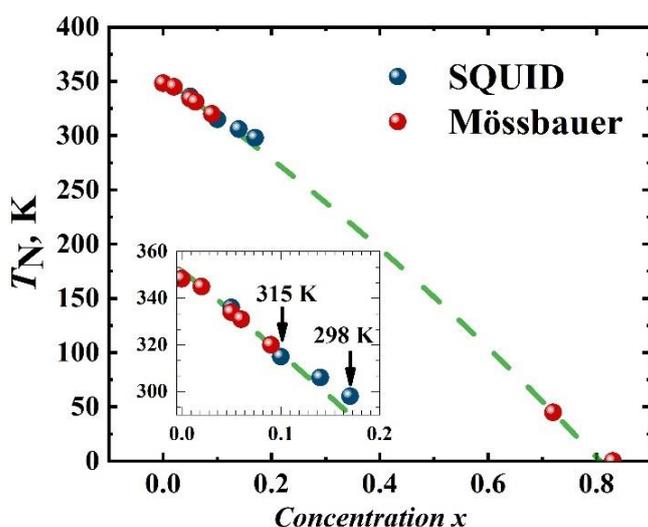


Рисунок 6.21. Зависимость температуры магнитного фазового перехода T_N в кристаллах $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ от концентрации ионов Ga x . Синими точками показаны значения, полученные из температурных зависимостей намагниченности кристаллов, красными точками – данные мёссбауэровской спектроскопии.

Установлено, что в кристаллах $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ температура магнитного упорядочения довольно резко падает с увеличением x , а кристаллы с $x \geq 0.82$ не обладают магнитным упорядочением во всем исследованном диапазоне температур (5 - 400 К) и представляют собой фазу спинового стекла.

Для практических приложений интерес могут представлять кристаллы состава $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ и $\text{Fe}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{VO}_3$, температура Нееля которых составляет соответственно, около $\sim 42^\circ\text{C}$ (315 К) и $\sim 25^\circ\text{C}$ (298 К). Кристаллы $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ с $T_N \sim 42^\circ\text{C}$ могут быть использованы в качестве сверхчувствительного датчика температуры для применения биомедицинских технологиях, а кристаллы с T_N вблизи комнатной температуры важны для использования в ядерно-резонансных синхротронных экспериментах.

Краткие выводы по Главе 6

С помощью измерений намагниченности установлено, что даже небольшая концентрация диамагнитной примеси галлия существенно влияет на магнитные свойства монокристаллов FeVO_3 . В частности, кристаллы $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ отличаются от образцов исходной фазы FeVO_3 пониженной температурой магнитного фазового перехода и повышенной антиферромагнитной восприимчивостью при низких температурах [A13].

Установлено, что в кристалле FeVO_3 реализуется комбинированное магнитное дипольное и электрическое квадрупольное взаимодействие, которое определяет особенности сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров вблизи температуры магнитного фазового перехода. Это особенно важно при использовании таких кристаллов в синхротронных экспериментах, когда кристалл нагревается до температуры Нееля [A8, A14].

Установлено, что градиент электрического поля (ГЭП) на ядрах ^{57}Fe в борате железа обладает аксиальной симметрией, параметр асимметрии $\eta = 0$. Главная ось ГЭП совпадает с кристаллографической осью [001] и ортогональна магнитным моментам атомов железа, лежащим в плоскости (001). Эта взаимная ориентация сохраняется в широком диапазоне температур 5 – 400 К, включая область магнитного фазового перехода [A9].

Показано, что появление двух дополнительных резонансных линий в сверхтонкой структуре мессбауэровского спектра существенно влияет на форму спектров FeVO_3 вблизи температуры Нееля [A8].

При мессбауэровских исследованиях кристаллов FeVO_3 с различной ориентацией кристаллической пластины относительно падающего излучения установлено, что наличие в борате железа магнитной доменной структуры существенно влияет на форму мессбауэровских спектров и интенсивности резонансных переходов. Это связано с особенностями поляризационных

эффектов в мёссбауэровских спектрах, которые, в частности, необходимо учитывать в синхротронных экспериментах [A15].

Методом мёссбауэровской спектроскопии определены значения параметров сверхтонкого взаимодействия монокристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$. Установлено, что изоморфное замещение железа на галлий ведет к существенному изменению сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe в FeVO_3 , что выражается в появлении дополнительных компонент и сложной температурной зависимости мёссбауэровских спектров монокристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$. Это связано с появлением магнитно-неэквивалентных позиций для ионов железа, окруженных различным числом ионов галлия [A14].

Для кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ в широком диапазоне замещения $0 \leq x \leq 0.83$ определены температуры магнитного упорядочения. Определены стехиометрические составы кристаллов, перспективных для практических приложений.

Основные результаты и выводы

В результате ростовых экспериментов получены высокосовершенные монокристаллы FeVO_3 , $^{57}\text{FeVO}_3$ и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ в виде тонких базисных пластин. Кристаллы были успешно аттестованы в лабораторных условиях, а также в ходе экспериментов на синхротроне в Европейском синхротронном центре ESRF и продемонстрировали высокое качество.

Изучение кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ позволило заключить, что диамагнитное «разбавление» бората железа FeVO_3 ионами галлия приводит к некоторому понижению степени их структурного совершенства. Это означает, что для прикладных целей требуется выбирать наиболее совершенные кристаллы $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ из сравнения образцов, полученных в одной партии синтеза.

Установлено, что при отжиге монокристаллов бората железа на воздухе, в случае превышения условного температурного порога в 800°C , в их структуре наступают необратимые изменения, связанные с образованием новых кристаллических фаз. В кристаллах FeVO_3 и GaVO_3 воздействие высоких температур приводит к структурным изменениям, связанным с образованием фаз $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, соответственно. Отжиг образцов смешанного состава $\text{Fe}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{VO}_3$ приводит к их трансформации в новые фазы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $(\text{Fe,Ga})_2\text{O}_3$. Следует отметить бóльшую устойчивость кристаллов смешанного состава к воздействию высоких температур.

Наиболее выраженные изменения морфологии поверхности и фазового состава образцов FeVO_3 происходят при отжиге в атмосфере водорода, а наименее выраженные – в атмосфере аргона. Отжиг на воздухе или в протоке аргона при 800°C ведет к частичной, а при 1000°C - к полной перекристаллизации бората железа в фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Отжиг в протоке водорода ведет к полной трансформации FeVO_3 при 800°C - в фазы $\text{Fe}_2\text{V}_2\text{O}_5$ и $\alpha\text{-Fe}$, а при 1000°C – в фазу $\alpha\text{-Fe}$ и аморфную составляющую.

Атомная структура FeVO_3 уточнена в широком диапазоне температур, включая область магнитного фазового перехода. Установлено, что параметры элементарной ячейки увеличиваются с ростом температуры, причем параметр c более чувствителен к изменению температуры. Показано, что в точке магнитного упорядочения наблюдается скачкообразное изменение коэффициентов теплового расширения. Это связано с исчезновением магнитоупругих взаимодействий при переходе образца в парамагнитное состояние.

Кристаллическая структура монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ в широком диапазоне концентрации галлия $0 \leq x \leq 1$ была определена и уточнена методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Структура всех образцов описывается пространственной группой симметрии $R\bar{3}c$, $Z=6$. Параметры элементарной ячейки уменьшаются с увеличением концентрации Ga в соответствии с величиной ионных радиусов Fe^{3+} и Ga^{3+} .

Установлено, что наличие магнитных доменов, а также эффекты поверхностного магнетизма в FeVO_3 , приводят к появлению в кристаллах разупорядоченных областей и к незначительному изменению параметров решетки. Это выражается в уширении кривых дифракционного отражения и расщеплению рефлексов, соответствующих узлам обратной решетки за счет неоднородного распределения магнестрикционных деформаций. Учет таких эффектов важен для применения кристаллов FeVO_3 в новых высокотехнологичных отраслях. Кроме того, полученные результаты позволят использовать кристаллы FeVO_3 в качестве модуляторов рентгеновского излучения в синхротронных экспериментах.

В результате анализа температурных и полевых измерений намагниченности установлено, что допирование галлием монокристаллов бората железа ведет к уменьшению их удельной намагниченности и понижению температуры Нееля. Антиферромагнитная восприимчивость в кристаллах железо-галлиевых боратов изменяется при увеличении температуры, чего не

обнаружено в кристаллах «чистой» фазы бората железа. Кроме того, для кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ магнитная анизотропия оказывается существенно более выраженной, чем для FeVO_3 .

В кристалле FeVO_3 реализуется комбинированное магнитное дипольное и электрическое квадрупольное взаимодействие. Градиент электрического поля (ГЭП) на ядрах ^{57}Fe в борате железа обладает аксиальной симметрией. Главная ось ГЭП совпадает с кристаллографической осью $[001]$ и ортогональна магнитным моментам, лежащим в плоскости (001) . Эта взаимная ориентация сохраняется в широком диапазоне температур 5 – 400 К, включая область магнитного фазового перехода.

С помощью мёссбауэровской спектроскопии определены прецизионные значения параметров сверхтонкого взаимодействия и кристаллическая структура бората железа в широком диапазоне температур. Показано, что появление двух дополнительных резонансных линий в сверхтонкой структуре модифицирует форму спектров FeVO_3 вблизи температуры Нееля.

Установлено, что наличие в борате железа магнитной доменной структуры существенно влияет на форму мёссбауэровских спектров и интенсивности резонансных переходов в FeVO_3 . Это связано с особенностями поляризационных эффектов в мёссбауэровских спектрах бората железа. Установлено, что наилучшее описание экспериментальных данных достигается в рамках модели, когда взаимные ориентации намагниченностей в доменах образуют углы 60, 120 и 180°.

В отличие от мессбауэровских спектров кристалла FeVO_3 , которые описываются единственной компонентой, спектры $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ представляют собой суперпозицию сверхтонких компонент с различными площадями, которые соответствуют неэквивалентным окружениям атомов железа атомами Fe и/или Ga. Относительная ширина распределения вероятностей сверхтонкого магнитного поля в кристаллах возрастает с увеличением температуры. При низких температурах спектры $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ близки к форме секстета с узкими

резонансными линиями. При высоких температурах в спектрах $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ наблюдается хорошо разрешенная дополнительная компонента. Это связано с большей чувствительностью к тепловым возмущениям магнитных моментов тех атомов железа, в ближайшем окружении которых имеются диамагнитные атомы галлия.

Благодарности

В заключение автор хотел бы выразить благодарность своему научному руководителю, И.С. Любутину, за чуткое руководство и неоценимую помощь при проведении диссертационного исследования.

Автор благодарит оппонентов диссертации, М.А. Адрееву и В.Г. Семёнова, за интерес к работе и важные замечания.

Отдельно хотелось бы отметить постоянную дружескую поддержку коллег по Институту кристаллографии им. А.В. Шубникова. Также, автор высоко ценит опыт, полученный во время работы в Лаборатории роста кристаллов Крымского университета.

За плодотворное сотрудничество автор выражает искреннюю признательность Е.С. Смирновой, О.А. Алексеевой, А.Г. Куликову, С.В. Ягупову, М.Б. Стругацкому, М.А. Чуеву, С.С. Старчикову, А. Л. Васильеву, А.И. Чумакову, Д.А. Золотову, В.В. Артемову и А.В. Богачу.

Публикации по теме диссертации

A1. Yagupov, S. Development of a Synthesis Technique and Characterization of High-Quality Iron Borate FeBO_3 Single Crystals for Applications in Synchrotron Technologies of a New Generation / S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova, Y. Mogilenec, N. Snegirev, N. V. Marchenkov, A.G. Kulikov, Y.A. Eliovich, K. V. Frolov, Y.L. Ogarkova, I.S. Lyubutin // *Crystal Growth and Design*. – 2018. – Vol. 18. – № 12. – P. 7435-7440. DOI: 10.1021/acs.cgd.8b01128.

A2. Патент № 2740126 С1 РФ, МПК С30В 9/04, С30В 9/12, С30В 29/22. Способ выращивания монокристаллов $^{57}\text{FeBO}_3$ высокого структурного совершенства : № 2020126642 : заявл. 07.08.2020 : опубл. 11.01.2021 / С.В. Ягупов, Ю.А. Могиленец, Н.И. Снегирёв, М.Б. Стругацкий, К.А. Селезнева, М.А. Любутина, И.С. Любутин; заявитель ФГАОУ ВО "КФУ им. В.И. Вернадского".

A3. Патент № 2769681 С1 РФ, МПК С30В 9/12, С30В 29/10. Способ многократного использования раствора-расплава при синтезе $^{57}\text{FeBO}_3$: № 2021123877 : заявл. 09.08.2021 : опубл. 05.04.2022 / С.В. Ягупов, Ю.А. Могиленец, Н.И. Снегирёв, М.Б. Стругацкий, К.А. Селезнева, М.А. Любутина, И.С. Любутин; заявитель ФГАОУ ВО "КФУ им. В.И. Вернадского", ФГУ "ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН".

A4. Smirnova, E.S. Flux growth, structure refinement and Mössbauer studies of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ single crystals / E.S. Smirnova, N.I. Snegirev, I.S. Lyubutin, S.S. Starchikov, V. V. Artemov, M. V. Lyubutina, S. V. Yagupov, M.B. Strugatsky, Y.A. Mogilenec, K.A. Seleznyova, O.A. Alekseeva // *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2020. – Vol. 76. – № 6. – P. 1100-1108. DOI: 10.1107/S2052520620014171.

A5. Ягупов, С.В. Структурные превращения в борате железа при высокотемпературном отжиге / С.В. Ягупов, Н.И. Снегирёв, К.А. Селезнева, Е.Т. Милюкова, Ю.А. Могиленец, Ю.В. Ермолаев, М.Б. Стругацкий // *Журнал технической физики*. – 2019. – Vol. 89. – № 8. – P. 1229. DOI:

10.21883/JTF.2019.08.47896.285-18.

A6. Снегирёв, Н.И. Трансформации кристаллических фаз в $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ при отжиге / Н.И. Снегирёв, И.С. Любутин, А.Г. Куликов, С.В. Ягупов, К.А. Селезнева, Ю.А. Могиленец, М.Б. Стругацкий // Кристаллография. – 2020. – Vol. 65. – № 4. – P. 608-612. DOI: 10.31857/S0023476120040219.

A7. Снегирёв, Н.И. Образование новых кристаллических фаз при высокотемпературном отжиге бората железа FeBO_3 в различных газовых средах / Н.И. Снегирёв, И.С. Любутин, С.В. Ягупов, А.Г. Куликов, В.В. Артемов, Ю.А. Могиленец, М.Б. Стругацкий // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2020. – Vol. 112. – № 5-6(9). – P. 374-378. DOI: 10.31857/S1234567820180068.

A8. Lyubutin, I.S. Magnetic and electric hyperfine parameters of antiferromagnet FeBO_3 intended for monochromatization of synchrotron radiation / I.S. Lyubutin, N.I. Snegirev, M.A. Chuev, S.S. Starchikov, E.S. Smirnova, M.V. Lyubutina, S.V. Yagupov, M.B. Strugatsky, O.A. Alekseeva // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 906. – P. 164348. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164348.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164348>.

A9. Snegirev, N. Mutual Orientation of Electric Intracrystalline and Magnetic Fields in Iron Borate Single Crystals / N. Snegirev, E. Smirnova, I. Lyubutin, A. Kiiamov, S. Starchikov, S. Yagupov, M. Strugatsky, O. Alekseeva // IEEE Magnetics Letters. – 2022. – Vol. 13. – P. 1-4. DOI: 10.1109/LMAG.2021.3130853.

A10. Seleznyova, K. Effect of magnetoelastic interaction on the thermal expansion of the trigonal crystal FeBO_3 / K. Seleznyova, E. Smirnova, M. Strugatsky, N. Snegirev, S. Yagupov, Y. Mogilenec, E. Maksimova, O. Alekseeva, I. Lyubutin // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2022. – Vol. 560. – P. 169658. DOI: 10.1016/j.jmmm.2022.169658.

A11. Snegirev, N. Structural perfection of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ single crystals designed for nuclear resonant synchrotron experiments N. Snegirev, I. Lyubutin, A.

Kulikov, D. Zolotov, A. Vasiliev, M. Lyubutina, S. Yagupov, Y. Mogilenec, K. Seleznyova, M. Strugatsky // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 889. – P. 161702. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161702.

A12. Snegirev, N. Ferro-gallium borate single crystals for nuclear resonance synchrotron experiments / N. Snegirev, Y. Mogilenec, K. Seleznyova, I. Nauhatsky, M. Strugatsky, S. Yagupov, A. Kulikov, D. Zolotov, N. Marchenkov, K. Frolov, I. Lyubutin // *IOP Materials Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 525. – P. 012048. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012048.

A13. Снегирёв Н.И. Эволюция магнитных свойств монокристаллов бората железа при допировании галлием / Н.И. Снегирёв, А.В. Богач, И.С. Любутин, М.А. Чуев, С.В. Ягупов, Ю. А. Могиленец, К.А. Селезнева и М.Б. Стругацкий // *Физика металлов и металловедение*. – 2023 – №2 – С. 141-145. DOI: 10.31857/S0015323022601325

A14. Снегирёв Н.И. Параметры сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe в монокристаллах FeBO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ / Н.И. Снегирёв, С.С. Старчиков, И.С. Любутин, М.А. Чуев, С.В. Ягупов, и М.Б. Стругацкий // *Физика металлов и металловедение*. – 2023 – № 4 – С. 368-374. DOI: 10.31857/S001532302260143X

A15. Снегирёв, Н.И. Влияние магнитной доменной структуры на поляризационные эффекты в мёссбауэровских спектрах монокристаллов бората железа FeBO_3 / Н.И. Снегирёв, М.А. Чуев, И.С. Любутин, С.С. Старчиков, С.В. Ягупов, и М.Б. Стругацкий // *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2023 – № 10 – С. 770-776. DOI: 10.31857/S1234567823100099

Тезисы и публикации в сборниках конференций

A16. Snegirev, N.I. Hyperfine interactions of ^{57}Fe nuclei in a weak ferromagnet FeBO_3 / N. Snegirev, S. Starchikov, I. Lyubutin, E. Smirnova, M. Chuev, S. Yagupov, O. A. Alekseeva // *Book of Abstracts General Assembly Congress of the International*

Union of Crystallography, Praha, 14-22 August 2021, Acta Cryst. A, A77, P. 963

A17. Lyubutin, I. S // . Crystal structure and Mossbauer studies of gallium iron borate single crystals / I. S. Lyubutin, Snegirev, N.I. , E. S. Smirnova, V. V. Artemov, M. V. Lyubutina, S.V. Yagupov, M.B. Strugatsky, Yu. A. Mogilenec, O. A. Alekseeva // Book of Abstracts General Assembly Congress of the International Union of Crystallography, Praha, 14-22 August 2021, Acta Cryst. A, A77, P. 1078

A18. Снегирёв, Н.И. Определение параметров сверхтонкого взаимодействия монокристаллов бората железа FeBO_3 / Н.И. Снегирёв, С.С. Старчиков // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2022», Москва, 11-22 апреля 2022.

A19. Snegirev, N. Singularity of a hyperfine structure in Mössbauer spectra under combined magnetic dipole and electric quadrupole interaction // N. Snegirev, I. Lyubutin, M. Chuev, S. Starchikov, S. Yagupov, and M. Strugatsky // Proceedings of the XXII International Youth Scientific School «Actual problems of magnetic resonance and its application», Kazan, August 22–26, 2022, P. 12.

A20. Snegirev, N. Evolution of the magnetic properties of FeBO_3 single crystals under gallium doping // N. Snegirev, I. Lyubutin, A. Bogach, M. Chuev, S. Starchikov, S. Yagupov, Yu. Mogilenec, K. Seleznyova, M. Strugatsky // VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism». Book of abstracts Volume 1, Kazan, August 22–26, 2022, P. 237.

A21. Snegirev, N. Hyperfine structure of mössbauer spectra in solid solutions $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ / N. Snegirev, I. Lyubutin, M. Chuev, S. Starchikov, S. Yagupov, Yu. Mogilenec, M. Strugatsky // XVI Международная конференция мёссбауэровская спектроскопия и её применения. Тезисы докладов, Екатеринбург, 4-9 сентября 2022, С. 14

A22. Снегирёв, Н.И. Параметры сверхтонкого взаимодействия и кристаллическая структура антиферромагнетика FeBO_3 // Н.И. Снегирёв, И.С. Любутин, М.А. Чуев, С.С. Старчиков, Е.С.Смирнова, М.В. Любутина, А.Г. Киямов, С.В.Ягупов, М.Б. Стругацкий и О.А. Алексеева // Международная

конференция для молодых ученых «Кристаллохимические аспекты создания новых материалов: теория и практика» (сборник тезисов), Москва, 23 сентября 2021, С. 76.

A23. Snegirev, N. Resonant properties and Debye temperature of canted antiferromagnet FeVO_3 // N. Snegirev, I. Lyubutin, S. Starchikov, S. Chuev, E. Smirnova, S. Yagupov, M. Strugatsky, O. Alekseeva // The 4th International Baltic Conference on Magnetism (book of abstract), Svetlogorsk, August 29 – September 2, 2021, P. 82

A24. Lyubutin, I. Iron borate single crystals $^{57}\text{FeVO}_3$ for synchrotron experiments based on nuclear resonances / I. Lyubutin, S. Yagupov, N. Snegirev, Yu. Mogilenc, M. Lyubutina, M. Strugatsky, S. Starchikov // International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME – 2021, book of abstracts) – Brasov (Romania): Editura Horia Hulubei, September 5-10, 2021, P. 135

A25. Снегирёв, Н.И. Сверхтонкие взаимодействия в борате железа FeVO_3 / Н.И. Снегирёв, И.С. Любутин, С.С. Старичков, М.А. Чуев, Е.С. Смирнова, А.Г. Киямов, С.В. Ягупов, М.Б.Стругацкий, О.А. Алексеева // VIII Международная молодежная научная конференция "Физика. технологии. инновации ФТИ-2021" (тезисы докладов), Екатеринбург, 17-21 мая 2021, С. 306.

A26. Снегирёв, Н.И. Влияние химической среды и температурных режимов отжига на фазовый состав бората железа FeVO_3 // Н.И. Снегирёв, И.С. Любутин, С.В. Ягупов, А.Г. Куликов, К.А. Селезнев, Ю.А. Могиленец, В.В. Артемов, М.Б.Стругацкий // VIII Международная молодежная научная конференция "Физика. технологии. инновации ФТИ-2021" (тезисы докладов), Екатеринбург, 17-21 мая 2021, С. 384.

A27. Снегирёв, Н.И. Исследование совершенства структуры монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ / Н.И. снегирёв, И.С. Любутин, А.Г. Куликов, Д.А. Золотов, С.В. Ягупов, Ю.А. Могиленец, К.А. Селезнева, М.Б.Стругацкий // II Международная конференция «Физика конденсированных состояний» (сборник тезисов), Черногловка, 31 мая – 4 июня 2021, С.337.

A28. Смирнова, Е.С. Структура монокристаллов бората железа FeVO_3 в области магнитного фазового перехода / Е.С. Смирнова, Н.И. Снегирев, С.С.

Старчиков, О.А. Алексеева, И.С. Любутин // II Международная конференция «Физика конденсированных состояний» (сборник тезисов), Черногловка, 31 мая – 4 июня 2021, С.313

A29. Ягупов С.В.. Мёссбауэровские исследования кристаллов бората железа, отожженных при различных режимах и атмосферах / С.В. Ягупов, Н.И. Снегирёв, С.С. Старчиков, Ю.А. Могиленец, М.Б. Стругацкий, И.С. Любутин // Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (сборник материалов) Москва, 23-26 ноября 2020, С. 272

A30. Ягупов С.В. Лабораторный ростовой комплекс на основе шахтной печи СШОЛ - 1.3/12-и1 для выращивания кристаллов методом из раствора в расплаве / С.В. Ягупов, Ю. А. Могиленец, М.Б. Стругацкий, К.А. Селезнева, К.А. Селезнев, Н.И. Снегирёв, М.А. Любутина, И.С. Любутин // XIII ежегодное заседание научного совета РАН по физике конденсированных сред (сборник трудов), Черногловка, 23-26 ноября 2020, С.46.

A31. Ягупов С.В. Изотопообогащенные монокристаллы бората железа для применения в качестве монохроматоров в ядерно-резонансных синхротронных экспериментах / С.В. Ягупов, Ю. А. Могиленец, М.Б. Стругацкий, К.А. Селезнева, К.А. Селезнев, Н.И. Снегирёв, М.А. Любутина, И.С. Любутин // XIII ежегодное заседание научного совета РАН по физике конденсированных сред (сборник трудов), Черногловка, 23-26 ноября 2020, С.48.

A32. Снегирёв Н.И. Синтез, уточнение структуры и мёссбауэровские исследования монокристаллов $Fe_{1-x}Ga_xVO_3$ / Н.И. Снегирёв, Е.С. Смирнова, И.С. Любутин, С.С. Старчиков, В.В. Артемов, М.В. Любутина, С.В. Ягупов, М.Б. Стругацкий, Ю.А. Могиленец, К.А. Селезнева, О.А. Алексеева // ТРУДЫ 63-й Всероссийской научной конференции МФТИ – Москва, Долгопрудный, Жуковский, 23-29 ноября 2020, С. 399

A33. Снегирёв, Н.И. Фазовый состав кристаллов бората железа, отожженных в протоке водорода // Н.И. Снегирёв, С.В. Ягупов, А.Г. Куликов, Ю.А.

Могиленец, К.А. Селезнев, М.Б. Стругацкий и И.С. Любутин // Труды XVIII Международной конференции «Электромеханика, электротехнологии, электротехнические материалы и компоненты» (МКЭЭЭ – 2020), Алушта, 20-25 сентября 2020, С. 279

А34. Снегирёв, Н.И. Влияние изоморфной примеси на структурную стабильность кристаллов тригональных боратов при высокотемпературном отжиге / Н.И. Снегирёв, И.С. Любутин, А.Г. Куликов, С.В. Ягупов, К.А. Селезнева, Ю.А. Могиленец, М.Б. Стругацкий // VI международная конференция «ЛАПЛАЗ-2020» (сборник научных трудов), Москва, 11-14 февраля 2020, С. 287

А35. Снегирёв, Н.И. Выращивание и характеристика монокристаллов на основе тригональных ферроборатов для применения в качестве монохроматоров в синхротронных экспериментах на основе ядерных резонансов / Н.И. Снегирёв, Ю.А. Могиленец, К.А. Селезнева, А.Г. Куликов, Н.В. Марченков, Е.С. Смирнова, О.А. Алексеева, А.Л. Васильев, А.И. Чумаков, С.В. Ягупов, М.Б. Стругацкий и И.С. Любутин // XVI Курчатовская междисциплинарная молодёжная научная школа, Москва, 2-5 декабря 2019, С. 135.

А36. Ягупов, С.В. Монокристаллические структуры на основе бората железа / С.В. Ягупов, Ю.А. Могиленец, К.А. Селезнева, Н.И. Снегирёв, М.Б. Стругацкий // Кристаллохимия в пространстве и времени (сборник тезисов конференции), Москва, 29 ноября 2019, С. 108.

А37. Смирнова, Е.С. Исследование железо-галлиевых боратов методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах / Е.С. Смирнова, Н.И. Снегирёв, В.В. Артемов, О.А. Алексеева, И.С. Любутин, М.Б. Стругацкий // Кристаллохимия в пространстве и времени (сборник тезисов конференции), 29 ноября 2019, С. 98

А38. Снегирёв, Н.И. Исследование дифракционных характеристик монокристаллов $FeVO_3$ в условиях синхротронного эксперимента / Н.И. Снегирёв, А.И. Чумаков, Ю.А. Могиленец, К.А. Селезнева, С.В. Ягупов, М.Б. Стругацкий, И.С. Любутин // XII ежегодное заседание научного совета РАН по физике конденсированных сред (сборник трудов) 29-30 ноября 2019 – С.73

A39. Снегирёв, Н.И. Структура монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$, подвергнутых высокотемпературному отжигу / Н.И.Снегирёв, А.Г. Куликов, Ю.А. Могиленец, К.А. Селезнева, С.В. Ягупов, М.Б. Стругацкий, И.С. Любутин // Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (сборник материалов) Москва, 30 октября – 1 ноября, 2019, Т. 2, С. 301

A40. Снегирёв, Н.И. Рентгеноструктурные и мёссбауэровские исследования монокристаллов на основе тригональных ферроборатов / Н.И. Снегирёв, Ю.А. Могиленец, К.А. Селезнева, Е.С. Смирнова. С.С. Старчиков // Материалы Международного молодежного научного форума "Ломоносов - 2019", Москва, 9-12 апреля 2019, С. 940.

A41. Снегирёв, Н.И. Мёссбауэровские исследования структурных фазовых превращений в ферроборате FeVO_3 при высокотемпературном отжиге / Н.И. Снегирёв, С.В. Ягупов, Ю.А. Могиленец, К.А. Селезнева, М.Б.Стругацкий, С.С. Старчиков, И.С. Любутин // Двадцать пятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ - 25), Севастополь, 19-26 апреля 2019, С. 99.

A42. Могиленец, Ю.А. Модернизация методики раствор-расплавной кристаллизации монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ / Ю.А. Могиленец, Н.И. Снегирёв, К.А. Селезнева, К.А. Селезнев // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов - 2019" (тезисы конференции), Севастополь, 3-5 апреля 2019, С. 271.

A43. Снегирёв, Н.И. Монокристаллы ферро-галло-боратов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ для ядерно-резонансных синхротронных экспериментов: синтез и исследование / Н.И. Снегирёв, С.В. Ягупов, Ю.А. Могиленец, К.А. Селезнева, М.Б.Стругацкий, А.Г. Куликов, Н.В. Марченков, Я.А. Элиович, А.О. Баскаков, С.С. Старчиков, В.В. Артемов, К.В. Фролов, И.С. Любутин // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (сборник материалов), 27-30 ноября 2018, Т. 2, С. 665.

A44. Снегирёв, Н.И. Исследование совершенства структуры тригональных ферроборатов методами высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и топографии / Н.И. Снегирёв, С.В. Ягупов, Ю.А. Могиленец, К.А. Селезнева, М.Б.Стругацкий, А.Г. Куликов, Н.В. Марченков, Я.А. Элиович, К.В. Фролов, И.С.Любутин // Научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского (тезисы конференции), Симферополь, 12-17 октября 2018, С. 61.

A45. Могиленец, Ю.А. Разработка технологии раствор-расплавного синтеза высокосовершенных ферро-галло-боратов $Fe_{1-x}Ga_xBO_3$ / Ю.А.Могиленец, Н.И. Снегирёв, С.В. Ягупов, К.А. Селезнева, К.А. Селезнев, М.Б.Стругацкий // Научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского (тезисы конференции), Симферополь, 12-17 октября 2018, С. 62.

A46. Могиленец, Ю.А. Раствор-расплавный синтез монокристаллов $GaBO_3:Ni$ / Ю.А. Могиленец С.В. Ягупов, М.Б. Стругацкий, К.А. Селезнева, Н.И. Снегирёв // Труды XVII Международной конференции «Электромеханика, электротехнологии, электротехнические материалы и компоненты» (МКЭЭЭ-2018), Алушта, 24-27 сентября 2018, С.44.

A47. Snegirev, N. Growth and stability of $FeBO_3$ single crystals / N. Snegirev, S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova, Yu. Mogilenec // Proceedings of the XVII International Conference "Electromechanics, Electrotechnologies, Electrical Materials and Components", Alushta, September 24-27, 2018, P.47.

A48. Snegirev, N. / Iron borate $FeBO_3$ single crystals of a high perfection for applications in synchrotron technologies: development of synthesis technique and characterization / N. Snegirev S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova, Yu. Mogilenec, N. Marchenkov, A. Kulikov, Yan Eliovich, K. Frolov, Yu. Ogarkova, I. Lyubutin // XV International Conference Mossbauer Spectroscopy and Applications. Book of Abstracts, Sochi, September 10-16, 2018, P. 52.

A49. Снегирёв, Н.И. Высокосовершенные монокристаллы ферробората FeBO_3 для применений в синхротронных технологиях нового поколения / Н.И. Снегирёв, К.А.Селезнева, Ю.А.Могиленец, А.О.Баскаков, И.В. Перунов // Материалы Международного молодежного научного форума "Ломоносов - 2018", Москва, 9-13 апреля 2018, С. 365.

A50. Снегирёв, Н.И. Влияние высокотемпературного воздействия на структуру поверхности бората железа / Н.И. Снегирёв, С.В.Ягупов // Научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского» (тезисы конференции), Симферополь, 23-27 октября 2017, С. 101.

A51. Снегирёв, Н.И. Фазовые структурные переходы в борате железа при высокотемпературном отжиге / Н.И. Снегирёв, К.А.Селезнева // Материалы Международного молодежного научного форума "Ломоносов - 2017", Москва, 10-14 апреля 2017, С.677.

A52. Снегирёв, Н.И. Трансформация кристаллической структуры и свойств монокристаллов бората железа при отжиге / Н.И. Снегирёв, С.В.Ягупов, М.Б.Стругацкий, В.Ф.Шульгин, Н.И.Карпенко, К.А.Селезнева, Ю.А. Могиленец// XVII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-17, тезисы докладов), Екатеринбург, 15-22 ноября 2016, С. 99.

A53. Снегирёв, Н.И. Высокотемпературный отжиг боратажелеза / Н.И. Снегирёв, С.В. Ягупов // Научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского», Симферополь, 12-17 октября 2016, С. 81.

A54. Snegirev, N. Magnetic properties and size effect of iron borate FeBO_3 / N.I. Snegirev, I.S. Lyubutin, S.V. Yagupov, M.A. Chuev, N.K. Chumakov, R.D. Svetogorov, M.B. Strugatsky // International conference "Functional Materials" (ICFM-21). Book of Abstracts, Alushta, October 4 - 8, 2021, P. 92.

A55. Lyubutin, I.S Magnetic properties and combined hyperfine interactions in

FeBO₃ single crystals near the Neel temperature / I.S. Lyubutin, N.I. Snegirev, M.A. Chuev, S.S. Starchikov, M.V. Lyubutina, S.V. Yagupov and M.B. Strugatsky // International conference “Functional Materials” (ICFM-21). Book of Abstracts, Alushta, October 4 - 8, 2021, P. 30.

A56. Lyubutina, M.V. Magnetic properties and structural perfection of Fe_{1-x}Ga_xBO₃ single crystals designed for monochromatization of synchrotron radiation / M.V. Lyubutina, N.I. Snegirev, I.S. Lyubutin, A.G. Kulikov, D.A. Zolotov, A.L. Vasiliev, S.V. Yagupov, Yu.A. Mogilenec, K.A. Seleznyova, and M.B. Strugatsky International conference “Functional Materials” (ICFM-21). Book of Abstracts, Alushta, October 4 - 8, 2021, P. 282.

A57. Снегирёв, Н.И. Параметры сверхтонкой структуры ядер ⁵⁷Fe в кристаллах Fe_{1-x}Ga_xBO₃/ Снегирёв Н.И., Старчиков С.С., Любутин И.С., Чуев М.А., Ягупов С.В и Стругацкий М.Б.^с // Труды XIX Международной конференции «Электромеханика, электротехнологии, электротехнические материалы и компоненты» (МКЭЭЭ-2022), Алушта, 27 сентября – 1 октября 2022, С.32.

A58. Снегирёв, Н.И., Влияние магнитострикционных деформаций на дифракционные свойства и совершенство структуры монокристаллов FeBO₃ / Н.И. Снегирёв, А.Г. Куликов// Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2023», Москва, 10-21 апреля 2023.

A59. Снегирёв, Н. Влияние магнитоупругих взаимодействий на структуру, дифракционные свойства и тепловое расширение монокристаллов FeBO₃ / Н. Снегирёв, А. Куликов, Е. Смирнова, К. Селезнева, С. Ягупов, Ю. Могиленец, М. Стругацкий, О. Алексеева, И. Любутин // XVII Курчатовская молодежная научная школа (сборник аннотаций), Москва, 20-23 марта 2023, С. 104.

Список цитируемой литературы

1. Diehl, R. Growth and properties of iron borate, FeBO₃ / R. Diehl, R. Diehl, W. Jantz et al. // Current topics in materials science. – 1984. – Vol. 11. – P. 242 ff.
2. Ovchinnikov, S.G. Weak Antiferromagnet Iron Borate FeBO₃. Classical Object for Magnetism and the State of the Art / S.G. Ovchinnikov, V. V. Rudenko, N. V. Kazak et al. // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2020. – Vol. 131. – № 1. – P. 177-188. DOI: 10.1134/S106377612007016X.
3. Bernal, I. New transition metal borates with the calcite structure / I. Bernal, C.W. Struck, J.G. White // Acta Crystallographica. – 1963. – Vol. 16. – № 8. – P. 849-850. DOI: 10.1107/S0365110X63002255.
4. Khizhnyi, V.I. Acoustic birefringence at electromagnetic excitation of sound in iron borate crystals / V.I. Khizhnyi, A.P. Korolyuk, T.M. Khizhnaya // Telecommunications and Radio Engineering. – 2017. – Vol. 76. – № 4. – P. 335-341. DOI: 10.1615/TelecomRadEng.v76.i4.60.
5. Kurtzig, A.J. Magneto-optical properties of a green room-temperature ferromagnet: FeBO₃ / A.J. Kurtzig, R. Wolfe, R.C. Lecraw, J.W. Nielsen // Applied Physics Letters. – 1969. – Vol. 14. – № 11. – P. 350-352. DOI: 10.1063/1.1652682.
6. Wolfe, R. Room-temperature ferromagnetic materials transparent in the visible / R. Wolfe, A.J. Kurtzig, R.C. LeCraw // Journal of Applied Physics. – 1970. – Vol. 41. – № 3. – P. 1218-1224. DOI: 10.1063/1.1658881.
7. Afanasiev, D. Laser Excitation of Lattice-Driven Anharmonic Magnetization Dynamics in Dielectric FeBO₃/ D. Afanasiev, I. Razdolski, K.M. Skibinsky et al. // Physical Review Letters. – 2014. – Vol. 112. – № 14. – P. 147403. DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.147403.
8. Kaminsky, W. Topographies of chiral and associated optical properties in FeBO₃ using a novel polarimeter, the ‘tilter’ / W. Kaminsky // Ferroelectrics. – 1997. – Vol. 204. – № 1. – P. 233-246. DOI: 10.1080/00150199708222204.

9. Svistov, L.E. Detection of UHF sound in the antiferromagnet FeBO₃ by a SQUID magnetometer / L.E. Svistov, V.L. Safonov, J. Low, H. Benner // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1994. – Vol. 6. – № 39. – P. 8051-8063. DOI: 10.1088/0953-8984/6/39/024.
10. Diehl, R. Crystal structure refinement of ferric borate, FeBO₃ / R. Diehl // *Solid State Communications*. – 1975. – Vol. 17. – № 6. – P. 743-745. DOI: 10.1016/0038-1098(75)90399-3.
11. Pernet, M. Structure magnetique du metaborate de fer FeBO₃ / M. Pernet, D. Elmale, J.C. Joubert // *Solid State Communications*. – 1970. – Vol. 8. – № 20. – P. 1583-1587. DOI: 10.1016/0038-1098(70)90469-2.
12. Lecraw, R.C. Ferromagnetic resonance in FeBO₃, a green room-temperature ferromagnet / R.C. Lecraw, R. Wolfe, J.W. Nielsen // *Applied Physics Letters*. – 1969. – Vol. 14. – № 11. – P. 352-354. DOI: 10.1063/1.1652683.
13. Moskvina, A.S. Dzyaloshinskii Interaction and Exchange-Relativistic Effects in Orthoferrites / A.S. Moskvina // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2021. – Vol. 132. – № 4. – P. 517-547. DOI: 10.1134/S1063776121040245.
14. Strugatsky, M. Isometric Iron Borate Single Crystals: Magnetic and Magnetoacoustic Effects / M. Strugatsky. – V.I Vernadsky Taurida National University, 2008.
15. Dmitrienko, V.E. Measuring the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in a weak ferromagnet / V.E. Dmitrienko, E.N. Ovchinnikova, S.P. Collins et al. // *Nature Physics*. – 2014. – Vol. 10. – № 3. – P. 202-206. DOI: 10.1038/nphys2859.
16. Dmitrienko, V.E. Dzyaloshinskii–Moriya interaction: How to measure its sign in weak ferromagnets? / V.E. Dmitrienko, E.N. Ovchinnikova, J. Kokubun, K. Ishida // *JETP Letters*. – 2010. – Vol. 92. – № 6. – P. 383-387. DOI: 10.1134/S0021364010180050.
17. Beutier, G. Band Filling Control of the Dzyaloshinskii-Moriya Interaction in Weakly Ferromagnetic Insulators / G. Beutier, S.P. Collins, O. V.

Dimitrova et al. // *Physical Review Letters*. – 2017. – Vol. 119. – № 16. – P. 167201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.167201.

18. Dyachenko, A.A. Phase transitions in FeBO₃ under pressure: DFT + DMFT study / A.A. Dyachenko, A.O. Shorikov, V.I. Anisimov // *JETP Letters*. – 2017. – Vol. 106. – № 5. – P. 317-323. DOI: 10.1134/S0021364017170015.

19. Rollmann, G. First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite / G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, J. Hafner // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 69. – № 16. – P. 165107. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.165107.

20. Perkins, D.A. Resonant powder X-ray determination of the cation distribution in FeNi₂BO₅ / D.A. Perkins, J.P. Attfield // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1991. – № 4. – P. 229. DOI: 10.1039/c39910000229.

21. Maslen, E.N. Synchrotron X-ray study of the electron density in α -Fe₂O₃ / E.N. Maslen, V.A. Streltsov, N.R. Streltsova, N. Ishizawa // *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. – 1994. – Vol. 50. – № 4. – P. 435-441. DOI: 10.1107/S0108768194002284.

22. Болотин, Д.Д. Сравнительный анализ кристалломагнитной структуры бората железа и гематита / Д.Д. Болотин, Е.М. Максимова, М.Б. Стругацкий // *Ученые записки Таврического национального университета*. – 2010. – Vol. 23 (62). – P. 149-155.

23. Suber, L. Thermal hysteresis of Morin transition in hematite particles / L. Suber, P. Imperatori, A. Mari et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 12. – № 26. – P. 6984. DOI: 10.1039/b925371h.

24. Scott, G.B. Magnetic domain properties of FeBO₃ / G.B. Scott // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1974. – Vol. 7. – № 11. – P. 320. DOI: 10.1088/0022-3727/7/11/320.

25. Haisma, J. Interference fringes due to magnetic domains in FeBO₃ / J. Haisma, W.T. Stacy // *Journal of Applied Physics*. – 1973. – Vol. 44. – № 7. –

P. 3367-3369. DOI: 10.1063/1.1662767.

26. Sharipov, M.Z. Influence of hexagonal symmetry stresses on domain structure and magnetization process of febo3 single crystal / M.Z. Sharipov // Eurasian Physical Technical Journal. – 2020. – Vol. 17. – № 1. – P. 65-72. DOI: 10.31489/2020No1/65-72.

27. Pleshakov, I. V. Nuclear magnetic resonance investigation of photomagnetic phenomena in FeBO₃ / I. V Pleshakov, V. V Matveev // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. – Vol. 16. – № 10. – P. 1725-1731. DOI: 10.1088/0953-8984/16/10/005.

28. Labushkin, V.G., Lomov, A.A. , Faleev, N.N., Figin, V.A. X-ray diffraction study of magnetic domain structure effect on perfection of weak-ferromagnetic hematite and iron borate crystals / V.A. Labushkin, V.G., Lomov, A.A., Faleev, N.N., Figin // Fizika Tverdogo Tela. – Vol. 22. – № 6. – P. 1725-1733.

29. Zubov, V.E. Near-surface magnetic structures in iron borate / V.E. Zubov, G.S. Krinchik, V.N. Seleznyov, M.B. Strugatsky // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1990. – Vol. 86. – № 1. – P. 105-114. DOI: 10.1016/0304-8853(90)90091-4.

30. Maksimova, E.M. Surface magnetism of real iron borate monocrystals / E.M. Maksimova, I.A. Nauhatsky, M.B. Strugatsky, V.E. Zubov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2010. – Vol. 322. – № 4. – P. 477-480. DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.10.001.

31. Das, S.K. A new mesoporous FeBO₃ material having dominant surface magnetism / S.K. Das, M. Nandi, S. Giri, A. Bhaumik // Microporous and Mesoporous Materials. – 2009. – Vol. 117. – № 1-2. – P. 362-367. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.07.010.

32. Stahl, B. Magnetic Phase in the Near-Surface Region of an FeBO₃ Single Crystal / B. Stahl, E. Kankeleit, R. Gellert et al. // Physical Review Letters. – 2000. – Vol. 84. – № 24. – P. 5632-5635. DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.5632.

33. Mitsai, Y.N. Linear magnetoacoustic birefringence effects in FeBO₃ /

Y.N. Mitsai, K.M. Skibinskii, M.B. Strugatskii, V. V. Tarakanov // *Physics of the Solid State*. – 1997. – Vol. 39. – № 5. – P. 803-806. DOI: 10.1134/1.1129973.

34. Kalashnikova, A.M. Impulsive generation of coherent magnons by linearly polarized light in the easy-plane antiferromagnet FeBO₃ / A.M. Kalashnikova, A. V. Kimel, R. V. Pisarev et al. // *Physical Review Letters*. – 2007. – Vol. 99. – № 16. – P. 167205. DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.167205.

35. Kalashnikova, A.M. Impulsive excitation of coherent magnons and phonons by subpicosecond laser pulses in the weak ferromagnet FeBO₃ / A.M. Kalashnikova, A. V. Kimel, R. V. Pisarev et al. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2008. – Vol. 78. – № 10. – P. 104301. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.104301.

36. Gavriliuk, A.G. High-Pressure Magnetic Properties and P–T Phase Diagram of Iron Borate / A.G. Gavriliuk // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2005. – Vol. 100. – № 4. – P. 688. DOI: 10.1134/1.1926429.

37. Sarkisyan, V.A. Magnetic collapse and the change of electronic structure of FeBO₃ antiferromagnet under high pressure / V.A. Sarkisyan, I.A. Troyan, I.S. Lyubutin et al. // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. – 2002. – Vol. 76. – № 11. – P. 664-669. DOI: 10.1134/1.1545580.

38. Xu, W. Pressure-induced high-spin/low-spin disproportionated state in the Mott insulator FeBO₃ / W. Xu, W. Dong, S. Layek et al. // *Scientific Reports*. – 2022. – Vol. 12. – № 1. – P. 9647. DOI: 10.1038/s41598-022-13507-4.

39. Gavriliuk, A.G. Optical transitions in GdFe₃(BO₃)₄ and FeBO₃ under high pressures / A.G. Gavriliuk, S.A. Kharlamova, I.S. Lyubutin et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – Vol. 17. – № 48. – P. 7599-7604. DOI: 10.1088/0953-8984/17/48/011.

40. Troyan, I.A. Electron transport in FeBO₃ ferroborate at ultrahigh pressures / I.A. Troyan, A.G. Gavrilyuk, S.G. Ovchinnikov et al. // *JETP Letters*. – 2012. – Vol. 94. – № 10. – P. 748-752. DOI: 10.1134/S0021364011220115.

41. Gavriliuk, A.G. The mechanism of suppression of strong electron

correlations in FeBO₃ at high pressures / A.G. Gavriluk, I.A. Trojan, S.G. Ovchinnikov et al. // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2004. – Vol. 99. – № 3. – P. 566-573. DOI: 10.1134/1.1809686.

42. Yagupov, S. Iron borate films: Synthesis and characterization / S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – Vol. 417. – P. 338-343. DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.05.098.

43. Seleznyova, K. Antiferromagnetic resonance in iron borate films: Dzyaloshinskii–Moriya field and isotropic energy gap / K. Seleznyova, Y. Mogilenec, D. Prilepsky et al. // *Applied Physics A*. – 2022. – Vol. 128. – № 12. – P. 1055. DOI: 10.1007/s00339-022-06189-2.

44. Strugatsky, M. New insight in the nature of surface magnetic anisotropy in iron borate / M. Strugatsky, K. Seleznyova, V. Zubov, J. Kliava // *Surface Science*. – 2018. – Vol. 668. – P. 80-84. DOI: 10.1016/j.susc.2017.10.015.

45. Rowsell, J.L.C. A new class of materials for lithium-ion batteries: iron(III) borates / J.L.C. Rowsell, J. Gaubicher, L.F. Nazar // *Journal of Power Sources*. – 2001. – Vols. 97-98. – P. 254-257. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00532-8.

46. Wu, B. FeBO₃ as a low cost and high-performance anode material for sodium-ion batteries / B. Wu, S. Qi, X. Wu et al. // *Chinese Chemical Letters*. – 2021. – Vol. 32. – № 10. – P. 3113-3117. DOI: 10.1016/j.ccllet.2021.03.014.

47. Shang, S. Band structure of FeBO₃: Implications for tailoring the band gap of nanoparticles / S. Shang, Y. Wang, Z.-K. Liu et al. // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 91. – № 25. – P. 253115. DOI: 10.1063/1.2824869.

48. Snegirev, N.I. Size Effects in Iron Borate FeBO₃ Nanoparticles / N.I. Snegirev, I.S. Lyubutin, S. V. Yagupov et al. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 66. – № 8. – P. 1217-1222. DOI: 10.1134/S0036023621080283.

49. Mitsay, Y.N. Gakel’–Turov oscillations in iron borate / Y.N. Mitsay, K.M. Skibinsky, M.B. Strugatsky et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic*

Materials. – 2000. – Vol. 219. – № 3. – P. 340-348. DOI: 10.1016/S0304-8853(00)00413-3.

50. Strugatsky, M. Nature of magnetocrystalline anisotropy in the basal plane of iron borate / M. Strugatsky, K. Seleznyova, S. Yagupov et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 442. – P. 417-422. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.06.132.

51. Smirnov, G. V. Nuclear resonant scattering of synchrotron radiation / G. V. Smirnov // Hyperfine Interactions. – 1996. – Vols. 97-98. – № 1. – P. 551-588. DOI: 10.1007/bf02150198.

52. Smirnov, G. V. Multispace quantum interference in a ^{57}Fe synchrotron Mössbauer source / G. V. Smirnov, A.I. Chumakov, V.B. Potapkin et al. // Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics. – 2011. – Vol. 84. – № 5. – P. 053851. DOI: 10.1103/PhysRevA.84.053851.

53. Smirnov, G. V. Synchrotron Mössbauer source of ^{57}Fe radiation / G. V. Smirnov // Hyperfine Interactions. – 2000. – Vol. 125. – № 1-4. – P. 91-112. DOI: 10.1023/A:1012677402777.

54. Smirnov, G. V. Purely nuclear diffraction of Mossbauer radiation in the critical region near the Neel point / G. V. Smirnov, M. V. Zelepukhin, W. va. Burk // JETP Letters. – 1986. – Vol. 43. – № 6. – P. 352-355.

55. Kopcewicz, M. Mossbauer study of the fast magnetization reversal in FeBO_3 induced by external RF magnetic fields / M. Kopcewicz, H. Engelmann, S. Stenger et al. // Applied Physics A Solids and Surfaces. – 1987. – Vol. 44. – № 2. – P. 131-134. DOI: 10.1007/BF00626413.

56. Burck, U. van. Pure nuclear reflection of Mossbauer radiation at a Bragg angle near $\pi/2$ / U. van Burck, G. V Smirnov, R.L. Mossbauer // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1988. – Vol. 21. – № 34. – P. 5843-5851. DOI: 10.1088/0022-3719/21/34/018.

57. Shvyd'ko, Y. V. Nuclear Bragg Diffraction of Synchrotron Radiation in the Presence of Acoustic Vibrations / Y. V Shvyd'ko, A.I. Chumakov, G. V Smirnov

et al. // *Europhysics Letters (EPL)*. – 1993. – Vol. 22. – № 4. – P. 305-310. DOI: 10.1209/0295-5075/22/4/011.

58. Yagupov, S. $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{BO}_3$ single crystals: synthesis and characterization / S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova et al. // *Applied Physics A*. – 2015. – Vol. 121. – № 1. – P. 179-185. DOI: 10.1007/s00339-015-9404-9.

59. Petrakovskii, G.A. Peculiarities in shape of FeBO_3 single crystals in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ system grown from the flux / G.A. Petrakovskii, V. V. Rudenko, V.M. Sosnin, G.N. Stepanov // *Acta Physica Hungarica*. – 1987. – Vol. 61. – № 2. – P. 243-246. DOI: 10.1007/BF03155902.

60. Kamzin, A.S. Preparation and investigation of weakly ferromagnetic $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ single crystals / A.S. Kamzin, L.P. Ol'khovik, E. V. Snetkova // *Physics of the Solid State*. – 2003. – Vol. 45. – № 11. – P. 2128-2130. DOI: 10.1134/1.1626749.

61. Mitsui, T. High Quality Iron Borate Crystal for Nuclear Resonant Scattering Experiment / T. Mitsui // *SPRING-8/SACLA Research Frontiers*. – 2005. – P. 152.

62. Kotrbová, M. Growth and perfection of flux grown FeBO_3 and 57FeBO_3 crystals / M. Kotrbová, S. Kadečková, J. Novák et al. // *Journal of Crystal Growth*. – 1985. – Vol. 71. – № 3. – P. 607-614. DOI: 10.1016/0022-0248(85)90368-9.

63. Тимофеева, В.А. Рост кристаллов из растворов-расплавов / В.А. Тимофеева. – Москва : Наука, 1978. – 268 p.

64. Рябцев, Н.Г. Материалы квантовой электроники / Н.Г. Рябцев. – Москва : Сов. радио, 1972. – 384 p.

65. Мурашкевич, А.Н. Теория и методы выращивания монокристаллов / А.Н. Мурашкевич, И.М. Жарский. – Минск : БГТУ, 2010. – 213 p.

66. Vainshtein, B.K. *Modern Crystallography* / B.K. Vainshtein. – Nauka, 1979.

67. White, J.G. Fe_3BO_6 , a borate isostructural with the mineral norbergite

/ J.G. White, A. Miller, R.E. Nielsen // *Acta Crystallographica*. – 1965. – Vol. 19. – № 6. – P. 1060-1061. DOI: 10.1107/S0365110X6500498X.

68. Ovchinnikov, S.G. Flux growth of MBO_3 ($M=Fe, Ga, In, Sc, Lu$) single crystals / S.G. Ovchinnikov, V.V. Rudenko // *Journal of Crystal Growth*. – 2016. – Vol. 455. – P. 55-59. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.09.047.

69. Diehl, R. Vapour growth of bulk $FeBO_3$ single crystals / R. Diehl, A. Räuber, F. Friedrich // *Journal of Crystal Growth*. – 1975. – Vol. 29. – № 3. – P. 225-233. DOI: 10.1016/0022-0248(75)90163-3.

70. Панкратов, А. Газотранспортный синтез и морфология изометричных монокристаллов бората железа / А. Панкратов, М. Стругацкий, С. Ягупов // *Ученые записки Таврического Национального Университета*. – 2007. – Vol. 20(59). – P. 64–73.

71. Muller, O. $FeBO_3$ solid solutions: Synthesis, crystal chemistry, and magnetic properties / O. Muller, M.P. O'Horo, J.F. O'Neill // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1978. – Vol. 23. – № 1-2. – P. 115-128. DOI: 10.1016/0022-4596(78)90057-9.

72. Makram, H. Phase relations in the system $Fe_2O_3-B_2O_3$ and its application in single crystal growth of $FeBO_3$ / H. Makram, L. Touron, J. Lories // *Journal of Crystal Growth*. – 1972. – Vols. 13-14. – P. 585-587. DOI: 10.1016/0022-0248(72)90522-2.

73. Райцес, В.Б. Термическая обработка в помощь рабочему-термисту / В.Б. Райцес. – Москва, 1980. – 192 p.

74. Joubert, J.C. Stability, infrared spectrum and magnetic properties of $FeBO_3$ / J.C. Joubert, T. Shirk, W.B. White, R. Roy // *Materials Research Bulletin*. – 1968. – Vol. 3. – № 8. – P. 671-676. DOI: 10.1016/0025-5408(68)90116-5.

75. Зверева, Р.И. Физико-химическое исследование соединений системы $B_2O_3 - Fe_2O_3$ / Р.И. Зверева, Е.Л. Духовская, Ю.Л. Сапожников // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. – 1975. – Vol. 11. – № 2. – P. 282-284.

76. Ribeiro, R.A.P. Structural, electronic and elastic properties of FeBO₃ (B = Ti, Sn, Si, Zr) ilmenite: a density functional theory study / R.A.P. Ribeiro, S.R. de Lázaro // RSC Adv. – 2014. – Vol. 4. – № 104. – P. 59839-59846. DOI: 10.1039/C4RA11320A.

77. Mustafaeva, S.M. Synthesis of composite structures on the basis of GaBO₃ and FeBO₃ trigonal crystals / S.M. Mustafaeva, M.P. Matvienko, Y.A. Mogilenec et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol. 769. – P. 012031. DOI: 10.1088/1742-6596/769/1/012031.

78. Mogilenec, Y. Synthesis of composite single crystal structures on the basis of iron borate for fundamental studies and practical applications / Y. Mogilenec, K. Seleznyova, K. Seleznev et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1697. – № 1. – P. 012063. DOI: 10.1088/1742-6596/1697/1/012063.

79. Mogilenec, Y. Synthesis and structural characterization of Fe_{1-x}Me_xBO₃ (Me = Al, Sc) single crystals / Y. Mogilenec, K. Seleznyova, S. Yagupov et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2103. – № 1. – P. 012069. DOI: 10.1088/1742-6596/2103/1/012069.

80. Seleznyova, K. Electron magnetic resonance of iron-gallium borate single crystals / K. Seleznyova, M. Strugatsky, S. Yagupov et al. // Journal of Applied Physics. – 2019. – Vol. 125. – № 22. – P. 223905. DOI: 10.1063/1.5095753.

81. Mogilenec, Y. Dzyaloshinskii-Moriya interaction constant in iron-gallium borate single crystals / Y. Mogilenec, K. Seleznyova, S. Yagupov et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1697. – № 1. – P. 012083. DOI: 10.1088/1742-6596/1697/1/012083.

82. Seleznyova, K. Iron Borate Based Crystals, Trigonal Weak Ferromagnets With Zero Orbital Moment: Synthesis and Modelling of Intracrystalline Interactions / K. Seleznyova, Y. Mogilenec, S. Yagupov et al. // IEEE Transactions on Magnetics. – 2022. – Vol. 58. – № 2. – P. 1-4. DOI: 10.1109/TMAG.2021.3091941.

83. Patrin, G.S. Photoinduced change of magnetic resonance in FeBO₃

single crystals / G.S. Patrin, G.A. Petrakovskii, V. V. Rudenko // *Physica Status Solidi (a)*. – 1987. – Vol. 99. – № 2. – P. 619-623. DOI: 10.1002/pssa.2210990233.

84. Boidedaev, S.R. Effect of the transformation of the magnetic structure of a FeBO₃:Mg crystal on its magneto-optical anisotropy / S.R. Boidedaev, D.R. Dzhuraev, B.Y. Sokolov, S.S. Faiziev // *Optics and Spectroscopy*. – 2009. – Vol. 107. – № 4. – P. 651-654. DOI: 10.1134/S0030400X09100208.

85. Fedorov, Y.M. Photoinduced dynamic magnetic structure in FeBO₃:Ni and its main properties / Y.M. Fedorov, A.A. Leksikov, O.V. Vorotynova // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1987. – Vol. 68. – № 3. – P. 383-390. DOI: 10.1016/0304-8853(87)90018-7.

86. Fedorov, Y.. Photoinduced magnetic superstructure in FeBO₃:Ni / Y.. Fedorov, A.. Leksikov, O.. Vorotynova // *Solid State Communications*. – 1985. – Vol. 55. – № 11. – P. 987-989. DOI: 10.1016/0038-1098(85)90572-1.

87. Yagupov, S. Structural transformations of gallium borate GaBO₃ single crystals under nickel doping / S. Yagupov, Y. Mogilenec, K. Seleznev et al. // *Journal of Crystal Growth*. – 2020. – Vol. 546. – P. 125781. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2020.125781.

88. Федоров, Ю.М. Светоиндуцированная динамическая неустойчивость доменной структуры в FeBO₃: Ni / Ю.М. Федоров, А.А. Лексиков, А.Е. Аксенов // *Письма в ЖЭТФ*. – 1983. – Vol. 37. – P. 134.

89. Eibschütz, M. Critical-point behavior of FeBO₃ single crystals by Mössbauer effect / M. Eibschütz, L. Pfeiffer, J.W. Nielsen // *Journal of Applied Physics*. – 1970. – Vol. 41. – № 3. – P. 1276-1277. DOI: 10.1063/1.1658911.

90. Eibschütz, M. Sublattice magnetization of FeBO₃ single crystals by Mössbauer effect / M. Eibschütz, M.E. Lines // *Physical Review B*. – 1973. – Vol. 7. – № 11. – P. 4907-4915. DOI: 10.1103/PhysRevB.7.4907.

91. Rancourt, D.G. Accurate site populations from Mössbauer spectroscopy / D.G. Rancourt // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 1989. – Vol. 44. – № 2. – P. 199-210.

DOI: 10.1016/0168-583X(89)90428-X.

92. Rancourt, D.G. Voigt-based methods for arbitrary-shape static hyperfine parameter distributions in Mössbauer spectroscopy / D.G. Rancourt, J.Y. Ping // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1991. – Vol. 58. – № 1. – P. 85-97. DOI: 10.1016/0168-583X(91)95681-3.

93. Rancourt, D.G. Mössbauer spectroscopy of minerals / D.G. Rancourt // Physics and Chemistry of Minerals. – 1994. – Vol. 21. – № 4. – P. 244-249. DOI: 10.1007/BF00202138.

94. Shpinel, V.S. Resonance of gamma-rays in crystals [In Russian] / V.S. Shpinel. – Nauka, 1969. – 416 p.

95. Hanna, S.S. Observations on the Mössbauer Effect in Fe⁵⁷/ S.S. Hanna, J. Heberle, C. Littlejohn et al. // Physical Review Letters. – 1960. – Vol. 4. – № 1. – P. 28-29. DOI: 10.1103/PhysRevLett.4.28.

96. Preston, R.S. Mössbauer Effect in Metallic Iron / R.S. Preston, S.S. Hanna, J. Heberle // Physical Review. – 1962. – Vol. 128. – № 5. – P. 2207-2218. DOI: 10.1103/PhysRev.128.2207.

97. Hanna, S.S. Mössbauer Cross Section of Fe⁵⁷ in Iron / S.S. Hanna, R.S. Preston // Physical Review. – 1965. – Vol. 139. – № 3A. – P. A722-A725. DOI: 10.1103/PhysRev.139.A722.

98. Hanna, S.S. The early iron age of the Mössbauer era / S.S. Hanna // Hyperfine Interactions. – 1994. – Vol. 90. – № 1. – P. 3-20. DOI: 10.1007/BF02069113.

99. Sprouse, G.D. Mössbauer Effect by Recoil Implantation Through Vacuum / G.D. Sprouse, G.M. Kalvius, S.S. Hanna // Physical Review Letters. – 1967. – Vol. 18. – № 24. – P. 1041-1043. DOI: 10.1103/PhysRevLett.18.1041.

100. Gonser, U. Mossbauer spectroscopy. The exotic side of the method / U. Gonser. – New York, 1981.

101. Greenwood, N.N. Mössbauer Spectroscopy / N.N. Greenwood, T.C.

Gibb. – Dordrecht : Springer Netherlands, 1971.

102. Gütlich, P. Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: Fundamentals and applications / P. Gütlich, E. Bill, A.X. Trautwein. – 2011. – 1-568 p.

103. Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry / G.J. Long, F. Grandjean eds. . – Boston, MA : Springer US, 1989.

104. Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers / E.J. Jaeschke, S. Khan, J.R. Schneider, J.B. Hastings eds. . – Cham : Springer International Publishing, 2016.

105. Modern Mössbauer Spectroscopy : Topics in Applied Physics. Vol. 137 / Y. Yoshida, G. Langouche eds. . – Singapore : Springer Singapore, 2021.

106. Ruby, S.L. Mössbauer experiments without conventional sources / S.L. Ruby // *Le Journal de Physique Colloques*. – 1974. – Vol. 35. – № C6. – P. C6-209-C6-211. DOI: 10.1051/jphyscol:1974623.

107. Gerdau, E. Quantum Beats from Nuclei Excited by Synchrotron Radiation / E. Gerdau, R. Rüffer, R. Hollatz, J.P. Hannon // *Physical Review Letters*. – 1986. – Vol. 57. – № 9. – P. 1141-1144. DOI: 10.1103/PhysRevLett.57.1141.

108. Bürck, U. van. Nuclear forward scattering of synchrotron radiation / U. van Bürck, D.P. Siddons, J.B. Hastings et al. // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 46. – № 10. – P. 6207-6211. DOI: 10.1103/PhysRevB.46.6207.

109. Potapkin, V. The 57 Fe Synchrotron Mössbauer Source at the ESRF / V. Potapkin, A.I. Chumakov, G. V. Smirnov et al. // *Journal of Synchrotron Radiation*. – 2012. – Vol. 19. – № 4. – P. 559-569. DOI: 10.1107/S0909049512015579.

110. Labushkin, V.G. X-ray and Mössbauer diffraction on magnetically ordered crystals / V.G. Labushkin. – Moscow : Abstract of doctoral (Phys.-Math.) dissertation, All-Union Institute for Physical-Engineering and Radiotechnical Metrology, 1986.

111. Kuppenko, I. Portable double-sided laser-heating system for Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction experiments at synchrotron facilities with

diamond anvil cells / I. Kupenko, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia et al. // Review of Scientific Instruments. – 2012. – Vol. 83. – № 12. – P. 124501. DOI: 10.1063/1.4772458.

112. Sergeev, I. Overview of Nuclear Resonance Scattering at PETRAIII / I. Sergeev // Abstracts of the Expert Workshop on Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation. – 2021.

113. Mitsui, T. Generation and Application of Ultrahigh Monochromatic X-ray Using High-Quality $^{57}\text{FeBO}_3$ Single Crystal / T. Mitsui, M. Seto, S. Kikuta et al. // Japanese Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 46. – № 2R. – P. 821. DOI: 10.1143/JJAP.46.821.

114. Mitsui, T. In situ synchrotron ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of RFe_2 ($\text{R}=\text{Y}, \text{Gd}$) hydrides synthesized under ultra-high-pressure hydrogen / T. Mitsui, R. Masuda, M. Seto et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 580. – P. S264-S267. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.03.271.

115. Rashchenko, S. Nuclear resonant scattering at future 3 GeV SKIF storage ring / S. Rashchenko, A. Semerikova // Abstracts of the Expert Workshop on Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation.

116. Troyan, I. Observation of superconductivity in hydrogen sulfide from nuclear resonant scattering / I. Troyan, A. Gavriiliuk, R. Ruffer et al. // Science. – 2016. – Vol. 351. – № 6279. – P. 1303-1306. DOI: 10.1126/science.aac8176.

117. Соболев, А.В. Магнетизм и основы мессбауэровской спектроскопии / А.В. Соболев, И.А. Пресняков. – Москва : Отдел печати Химического факультета МГУ, 2011. – 45 p.

118. Naumov, P.G. A closed-cycle cryostat for optical and Mössbauer spectroscopy in the temperature range 4.2–300 K / P.G. Naumov, I.S. Lyubutin, K. V. Frolov, E.I. Demikhov // Instruments and Experimental Techniques. – 2010. – Vol. 53. – № 5. – P. 770-776. DOI: 10.1134/s0020441210050301.

119. Marchenkov, N. V. Laboratory time-resolved X-ray diffractometry for investigation of reversible structural changes induced in single crystals by external

electric field / N. V. Marchenkov, A.G. Kulikov, A.A. Petrenko et al. // Review of Scientific Instruments. – 2018. – Vol. 89. – № 9. – P. 095105. DOI: 10.1063/1.5036955.

120. Marchenkov, N. V. Time-resolved X-ray reciprocal space mapping of a crystal in an external electric field / N. V Marchenkov, A.G. Kulikov, I.I. Atkin et al. // Physics-Uspekhi. – 2019. – Vol. 62. – № 2. – P. 179-185. DOI: 10.3367/UFNe.2018.06.038348.

121. Shiryayev, A.A. Contribution of Lattice Defects to the Intensity of Quasi-Forbidden X-ray Reflections of Diamond: Comparison of X-Ray Topography and Infrared Spectroscopy Data / A.A. Shiryayev, D.A. Zolotov, E.M. Suprun et al. // JETP Letters. – 2020. – Vol. 111. – № 9. – P. 489-493. DOI: 10.1134/S002136402009009X.

122. Bowen, D. High resolution X-ray diffractometry and topography Title / D. Bowen, B. Tanner. – CRC press, 1998.

123. Petříček, V. Crystallographic computing system JANA2006: General features / V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus // Zeitschrift für Kristallographie. – 2014. – Vol. 229. – № 5. – P. 345-352. DOI: 10.1515/zkri-2014-1737.

124. Dudka, A.P. DebyeFit: a simple tool to obtain an appropriate model of atomic vibrations in solids from atomic displacement parameters obtained at different temperatures / A.P. Dudka, N.B. Bolotina, O.N. Khrykina // Journal of Applied Crystallography. – 2019. – Vol. 52. – № 3. – P. 690-692. DOI: 10.1107/S1600576719005818.

125. Bubnova, R.S. Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (theta to tensor-TTT) / R.S. Bubnova, V.A. Firsova, S.K. Filatov // Glass Physics and Chemistry. – 2013. – Vol. 39. – № 3. – P. 347-350. DOI: 10.1134/S108765961303005X.

126. Rizzo, H.F. Oxidation of Boron at Temperatures between 400 and 1300°C in Air / H.F. Rizzo // Boron Synthesis, Structure, and Properties. – Boston, MA : Springer US, 1960. – P. 175-189.

127. Kawano, T. Synthesis, crystal structure and characterization of iron pyroborate ($\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$) single crystals / T. Kawano, H. Morito, T. Yamada et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – Vol. 182. – № 8. – P. 2004-2009. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.05.009.

128. Neumair, S.C. Synthesis and Crystal Structure of the Iron Borate $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$ / S.C. Neumair, H. Huppertz // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 2009. – Vol. 64. – № 5. – P. 491-498. DOI: 10.1515/znb-2009-0503.

129. Gonser, U. Mössbauer Spectroscopy II : the Exotic Side of the Method / U. Gonser; U. Gonser ed. . – New York : Springer Berlin Heidelberg, 1981. – 125-172 p.

130. Seavey, M.H. Acoustic resonance in the easy-plane weak ferromagnets $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and FeBO_3 / M.H. Seavey // *Solid State Communications*. – 1972. – Vol. 10. – № 2. – P. 219-223. DOI: 10.1016/0038-1098(72)90385-7.

131. Tanner, B.K. Observation of magnetic domain wall movements by X-ray topography using synchrotron radiation / B.K. Tanner, M. Safa, D. Midgley, J. Bordas // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1976. – Vol. 1. – № 4. – P. 337-341. DOI: 10.1016/0304-8853(76)90062-7.

132. Polcarova, M. Applications of X-ray diffraction topography to the study of magnetic domains / M. Polcarova // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1969. – Vol. 5. – № 3. – P. 536-544. DOI: 10.1109/TMAG.1969.1066479.

133. Federico, S. Tensor representation of magnetostriction for all crystal classes / S. Federico, G. Consolo, G. Valenti // *Mathematics and Mechanics of Solids*. – 2019. – Vol. 24. – № 9. – P. 2814-2843. DOI: 10.1177/1081286518810741.

134. Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. – Москва : Наука, 1971. – 1032 p.

135. Chuev, M.A. Multi-level relaxation model for describing the Mössbauer spectra of single-domain particles in the presence of quadrupolar hyperfine interaction / M.A. Chuev // *Journal of Physics Condensed Matter*. – 2011. – Vol. 23. – № 42. – P. 426003. DOI: 10.1088/0953-8984/23/42/426003.

136. Stoner, C. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys / C. Stoner, E. Wohlfarth // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. – 1948. – Vol. 240. – № 826. – P. 599-642. DOI: 10.1098/rsta.1948.0007.

137. Néel, L. Influence des fluctuations thermiques sur l'aimantation de grains ferromagnétiques très fins / L. Néel // Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences. – 1949. – Vol. 228. – P. 664–666.

138. Yakimov, S.S. Magnetic field induced antiferromagnetism in FeBO₃ / S.S. Yakimov, V.I. Ozhogin, V.Y. Gamlitskii et al. // Physics Letters A. – 1972. – Vol. 39. – № 5. – P. 421-423. DOI: 10.1016/0375-9601(72)90123-5.

139. Stanley, H.E. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena / H.E. Stanley. – Oxford University Press, 1971. – 42-49 p.

140. Chuev, M.A. Nutations of magnetizations of sublattices and their role in the formation of Mössbauer spectra of antiferromagnetic nanoparticles / M.A. Chuev // JETP Letters. – 2016. – Vol. 103. – № 3. – P. 175-180. DOI: 10.1134/S0021364016030036.

Приложение 1

Таблица П1. Результаты уточнения кристаллической структуры
монокристалла FeVO₃

Crystal data				
Temperature (K)	293	323	353	403
<i>a</i> (Å)	4.6236 (10),	4.6250 (10),	4.6262 (10),	4.6269 (10),
<i>c</i> (Å)	14.478 (6)	14.483 (6)	14.488 (6)	14.500 (6)
<i>V</i> (Å ³)	268.03 (14)	268.30 (14)	268.54 (14)	268.84 (14)
<i>D_x</i> (Mg m ⁻³)	4.262	4.258	4.254	4.249
μ (mm ⁻¹)	8.05	8.04	8.03	8.02
Data collection				
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.37, 0.716	0.371, 0.716	0.374, 0.735	0.374, 0.736
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>)] reflections	25191, 632, 607	25165, 633, 606	25219, 633, 603	25277, 634, 605
<i>R_{int}</i>	0.067	0.064	0.058	0.070
Refinement				
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.015, 0.028, 1.15	0.019, 0.033, 1.14	0.020, 0.038, 1.13	0.021, 0.035, 1.15
No. of reflections	632	633	633	634
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.66, -0.98	0.67, -1.25	0.51, -1.52	0.59, -1.63

Таблица П2. Позиции Вайкоффа, координаты атомов и значения параметров атомных смещений U_{eq} (Å^2) для монокристалла FeVO_3 при различных температурах.

Temperature, К	Atom	Wyckoff position	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
293 К	Fe	$6b$	0	0	0	0.00418(3)
	B	$6a$	0	0	0.25	0.00462(17)
	O	$18e$	0.29832(5)	0	0.25	0.00510(4)
323 К	Fe	$6b$	0	0	0	0.00457(4)
	B	$6a$	0	0	0.25	0.0050(2)
	O	$18e$	0.29812(5)	0	0.25	0.00548(5)
353	Fe	$6b$	0	0	0	0.00457(4)
	B	$6a$	0	0	0.25	0.0050(2)
	O	$18e$	0.29812(5)	0	0.25	0.00548(5)
403	Fe	$6b$	0	0	0	0.00498(4)
	B	$6a$	0	0	0.25	0.0051(2)
	O	$18e$	0.29803(6)	0	0.25	0.00588(6)

Приложение 2

Таблица ПЗ. Результаты уточнения кристаллической структуры
монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$

Crystal data						
Chemical formula	FeBO_3	$\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{B}$	$\text{Fe}_{0.74}\text{Ga}_{0.26}\text{B}$	$\text{Fe}_{0.32}\text{Ga}_{0.68}\text{B}$	$\text{Fe}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{B}$	GaBO_3
M_r	114.7	115.3	118.3	124.1	126.2	128.5
Temperature (K)	293	295	293	295	293	293
a (Å)	4.621			4.5871 (10),	4.5766 (10),	4.564
c (Å)	2 (10), 14.47	4.6212 (10), 14.470 (6)	4.6076 (10), 14.406 (6)	14.291 (6)	14.246 (6)	1 (10), 14.17
V (Å ³)	3 (6) 267.6 7 (14)	267.62 (14)	264.86 (14)	260.42 (14)	258.42 (13)	8 (6) 255.7 7 (13)
μ (mm ⁻¹)	8.05	8.41	9.97	13.15	14.33	15.73
D_x (Mg m ⁻³)	4.268	4.294	4.449	4.747	4.864	5.007
Crystal size (mm)	0.26 × 0.14 × 0.03	0.22 × 0.17 × 0.03	0.61 × 0.41 × 0.09	0.37 × 0.31 × 0.10	0.12 0.50 × 0.33 ×	0.38 × 0.21 × 0.12
Data collection						
T_{\min}, T_{\max}	0.379, 0.356, 0.817		0.051, 0.507	0.109, 0.42	0.054, 0.371	0.115,

	0.837					0.368
No. of measured, independent and observed [$I > 3\sigma(I)$] reflections	7817, 624, 519	7972, 620, 511	7938, 585, 532	7882, 608, 542	7608, 601, 535	7665, 603, 531
R_{int}	0.042	0.036	0.026	0.020	0.033	0.034
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	1.355	1.354	1.354	1.353	1.350	1.353
Refinement						
$R[F > 3\sigma(F)]$, $wR(F)$, S	0.020, 0.026, 0.97	0.013, 0.016, 1.01	0.019, 0.023, 1.06	0.013, 0.019, 0.99	0.019, 0.022, 0.96	0.016, 0.024, 1.01
No. of reflections	624	620	585	608	601	603
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e \AA^{-3})	0.47, -1.78	0.52, -0.69	1.12, -1.87	0.49, -0.60	1.16, -2.37	1.13, -0.70

Таблица П4. Позиции Вайкоффа, координаты атомов и значения параметров атомных смещений U_{eq} (Å^2) для монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ при комнатной температуре.

Atom	Wyckoff position	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Fe	$6b$	0	0	0	0.00416(3)
B	$6a$	0	0	0.25	0.00462(15)
O	$18e$	0.29838(10)	0	0.25	0.00509(8)

Приложение 3

Таблица П5. Параметры сверхтонкого взаимодействия в кристалле FeVO_3 , полученные из экспериментальных мессбауэровских спектров. Здесь H_{hf} - магнитное поле на ядре атомов железа, q - константа электрического квадрупольного взаимодействия и δ - изомерный сдвиг.

T, K	δ, mm/s	q, mm/s	H_{hf}, T
5.3	0.5080(3)	-0.1840(3)	55.436(1)
10	0.5110(5)	-0.1835(10)	55.361(4)
40	0.5105(3)	-0.1845(5)	55.212(2)
45	0.5070(3)	-0.1855(5)	55.250(2)
70	0.5065(2)	-0.1850(4)	54.790(2)
90	0.5050(3)	-0.1855(3)	54.392(1)
140	0.4832(2)	-0.1843(3)	52.156(3)
150	0.4780(2)	-0.1835(4)	51.572(1)
195	0.4555(3)	-0.1855(6)	48.044(2)
220	0.4445(2)	-0.1860(6)	46.255(1)
245	0.4261(1)	-0.1865(3)	42.676(1)
298	0.3912(2)	-0.1875(4)	34.178(2)
323	0.3745(4)	-0.1893(4)	27.171(3)
343	0.3630(2)	-0.1891(4)	15.816(7)
344	0.3625(2)	-0.1900(3)	14.735(5)
345	0.3620(2)	-0.1900(2)	13.381(5)
346	0.3617(2)	-0.1900(3)	11.728(6)
347	0.3620(3)	-0.1915(6)	10.101(17)
347.5	0.3617(2)	-0.1912(10)	8.038(3)
348	0.3603(3)	-0.1911(5)	5.696(6)
348.1	0.3552(7)	-0.1902(11)	4.976(31)
348.15	0.3542(3)	-0.1911(9)	5.262(17)

348.25	0.3545(3)	-0.1901(9)	3.777(41)
348.3	0.3550(3)	-0.1901(7)	3.485(47)
348.4	0.3549(3)	-0.1901(7)	0
348.5	0.3551(9)	-0.1915(3)	0
349	0.3548(1)	-0.1912(3)	0
350	0.3550(1)	-0.1912(3)	0
351	0.3548(1)	-0.1905(5)	0
353	0.3545(1)	-0.1915(10)	0
373	0.3504(1)	-0.1919(4)	0
