

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук».

Научный руководитель: **Любутин Игорь Савельевич**, доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, главный научный сотрудник, заведующий отделом ядерных методов и магнитных структур Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Официальные оппоненты: **Андреева Марина Алексеевна**, доктор физико-математических наук, доцент, главный научный сотрудник кафедры физики твердого тела Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Семенов Валентин Георгиевич, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры аналитической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Защита состоится «___» _____ 2023 г. в ___ часов ___ минут на заседании диссертационного совета 24.1.245.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу: 119333, г. Москва, Ленинский пр., д. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН <https://kif.ras.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.245.01,
кандидат физико-математических наук

К.В. Фролов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертационной работы. 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 монокроматора использовать монокристаллы бората железа FeBO_3 , которые обладают оптимальными для решения такой задачи параметрами ядерно-резонансной дифракции [1].

К структурному совершенству монокристаллических образцов в этом случае предъявляются чрезвычайно высокие требования. Важным является учет магнитострикционных деформаций, которые могут приводить к искажению кристаллической структуры [2].

Кроме того, для получения одиночной линии излучения, соответствующей мессбауэровскому резонансу, необходимо нагревать кристалл до температуры магнитного фазового перехода ($T_N \approx 348 \text{ K}$). 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 монокроматору синхротронного излучения, прецизионные экспериментальные исследования сверхтонких взаимодействий в мессбауэровских спектрах монокристалла FeBO_3 не проводились [3].

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 мёссбауэровских 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 [4–5]. Тогда вместо того, чтобы нагревать кристалл-монокристалл до точки Нееля, значение T_N можно управляемо понижать путем изменения концентрации диамагнитной примеси Ga [6–7]. 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, дифракционные свойства, степень кристаллического качества и температурную стабильность образцов.

Цели диссертационного исследования:

- 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 дифракционные и магнитные свойства 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.

Задачи диссертационного исследования:

- 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 магнитопругих взаимодействий на качество кристаллов, их дифракционные свойства и характер теплового расширения.
- Изучить магнитные и дифракционные свойства 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 в узлах 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 монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$.

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 монохроматоров синхротронного излучения.

Определены прецизионные значения параметров кристаллической структуры и сверхтонкой структуры в мессбауэровских спектрах кристаллов FeVO_3 , в том числе, в области температуры магнитного фазового

перехода. Определено влияние магнитной доменной структуры на форму и интенсивности резонансных линий. 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, их дифракционные свойства 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 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.

Положения, выносимые на защиту:

- 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 диссертанта. 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.

Публикации по теме диссертации. Основные результаты работы опубликованы в 13 статьях в международных рецензируемых научных журналах, в 2 патентах РФ на изобретение, и в 44 тезисах докладов на международных и российских конференциях.

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).

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, основных результатов и выводов, списка публикаций по теме диссертации из 59 наименований, списка цитируемой литературы из 140 наименований, и трех приложений. Общий объём диссертации – 176 страниц, включая 84 рисунка и 6 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении поставлены цели и задачи диссертационной работы, изложена её актуальность, научная новизна и практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе (литературный обзор) 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 мёсбауэровских исследований FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$.

Во второй главе (экспериментальная часть) приведено описание и характеристики аппаратного оформления, использованных при проведении диссертационного исследования методик:

- Выращивание кристаллов методом из раствора в высокотемпературном расплаве
- Высокотемпературный отжиг кристаллических образцов в различных газовых средах

- Рентгеновский фазовый анализ
- Рентгенофлуоресцентный анализ
- Рентгеноструктурный анализ на монокристаллах, в т.ч. в диапазоне температур вблизи магнитного фазового перехода
- Рентгеновская дифракция высокого разрешения (в двух – и трехкристальной схемах, в т.ч. во внешних магнитных полях)
- Рентгеновская топография
- Энергодисперсионный анализ
- Электронная микроскопия (просвечивающая и растровая)
- Оптическая микроскопия
- SQUID-магнитометрия в диапазоне температур 10 – 400 К, в т.ч. в сильных магнитных полях.
- Ядерная гама-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.

В третьей главе представлены результаты ростовых экспериментов, а также экспериментов по отжигу кристаллов. Получены монокристаллы FeBO_3 , $^{57}\text{FeBO}_3$ и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) в виде базисных пластин (см. Рисунок 1). В кристаллах твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ определено фактическое соотношение атомов железа и галлия в зависимости от их концентрации в кристаллообразующей шихте, изучена гомогенность распределения химических элементов по образцу.

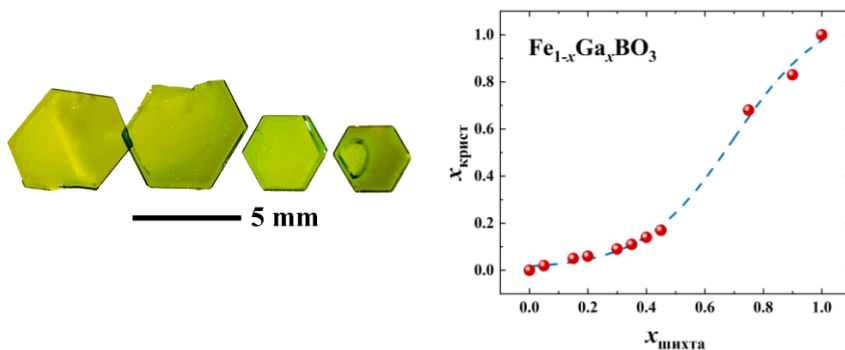


Рисунок 1. Слева – примеры синтезированных образцов. Справа – зависимость концентрации Ga в кристалле ($x_{\text{крист}}$) от его концентрации в кристаллообразующей шихте ($x_{\text{шихта}}$).

Показано, что при воздействии высоких температур в структуре кристаллов FeBO_3 наступают необратимые изменения, связанные с

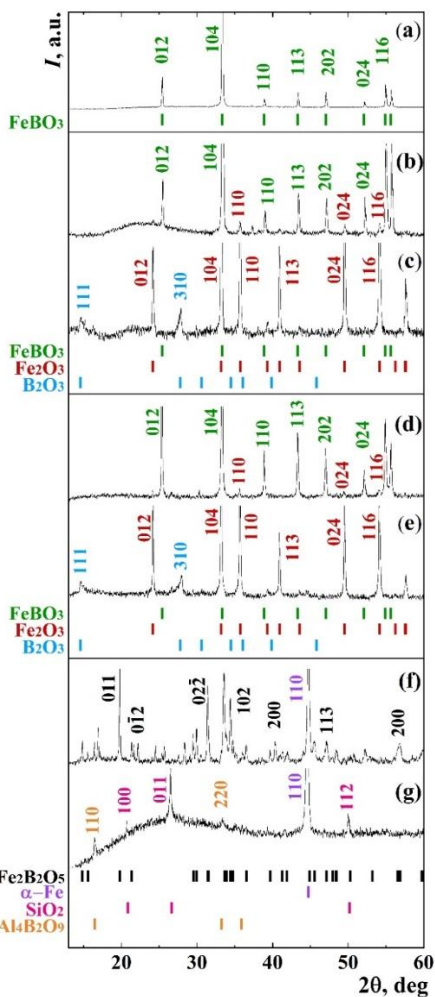


Рисунок 2. Рентгеновские дифрактограммы ($\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) образцов FeBO_3 до отжига (a), а также отожженных при 800°C и 1000°C в атмосфере воздуха (b, c), аргона (d, e) и водорода (f, g).

образованием новых кристаллических фаз, состав которых сильно зависит от газовой среды при отжиге.

По данным рентгеновского фазового анализа и мёсбауэровской 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 FeBO_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 (см. Рисунок 2).

В кристаллах GaBO_3 воздействие высоких температур приводит к структурным изменениям, связанным с образованием фазы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Отжиг образцов смешанного состава $\text{Fe}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{BO}_3$ приводит к их трансформации в новые фазы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $(\text{Fe,Ga})_2\text{O}_3$. Установлена большая

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 .

Четвертая глава посвящена изучению кристаллической структуры $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$. 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 V.

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

V – O одинаковы для всех

кристаллов (см. Рисунок 3).

Характер распределения

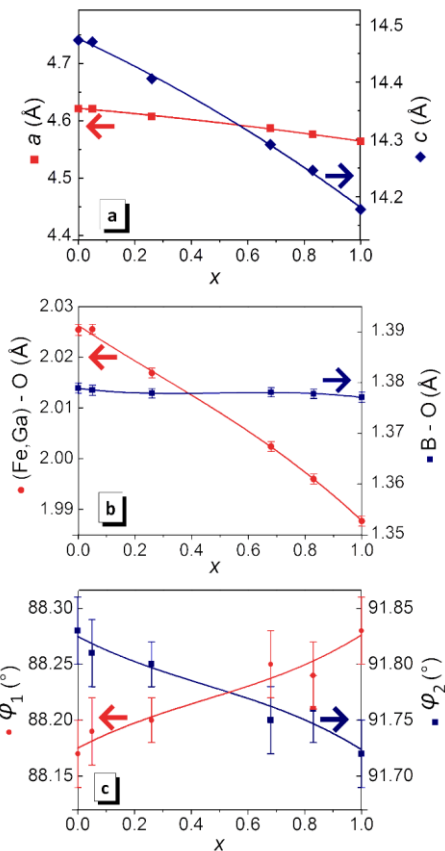


Рисунок 3. Зависимость структурных параметров в $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ от концентрации ионов галлия x : (а) значения параметров элементарной ячейки a и c ; (б) длины связей (Fe,Ga) – O в октаэдре $(\text{Fe,Ga})\text{O}_6$ и длины V – O в треугольнике VO_3 ; (с) два типа углов O–(Fe,Ga)–O ϕ_1 и ϕ_2 .

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.

В точке магнитного упорядочения T_N наблюдается скачкообразное изменение коэффициентов теплового расширения кристаллов FeVO_3 и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ (см. Рисунок 4). Это связано с исчезновением магнитоупругого взаимодействия при переходе образца в парамагнитное состояние.

Пятая глава посвящена аттестации образцов и изучению их параметров дифракционного отражения.

Выращенный кристалл FeVO_3 был аттестован в ходе синхротронного эксперимента на станции ядерного резонансного рассеяния ID-18 ESRF (Гренобль, Франция). Полученные результаты подтверждают высокое структурное качество возможность применения таких кристаллов в качестве монокристаллов в синхротронных

экспериментах на основе ядерных резонансов.

По результатам визуализации атомной структуры кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ установлено отсутствие видимого локального разупорядочения атомов железа и галлия, а также точечных и протяженных дефектов кристаллической структуры (см. Рисунок 5).

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,

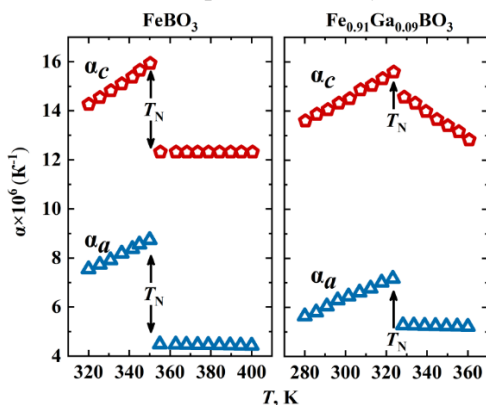


Рисунок 4. Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения α_a (синие символы) и α_c (красные символы) для FeVO_3 (слева) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ (справа).

свободная от дефектов и напряжений, и такие кристаллы могут быть использованы в синхротронных экспериментах.

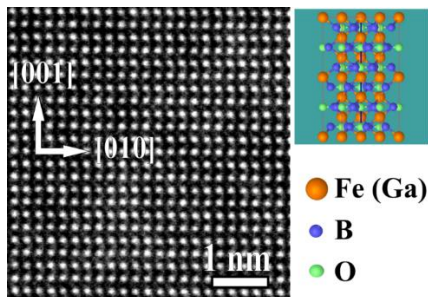


Рисунок 5. Темнопольное ВРПЭМ изображение, полученное регистрацией электронов, рассеянных на большие углы, для кристалла $\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{VO}_3$. Справа показана кристаллическая структура в проекции, соответствующей направлению съемки.

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 искажению рефлексов в узлах обратной решетки (см. Рисунок 6).

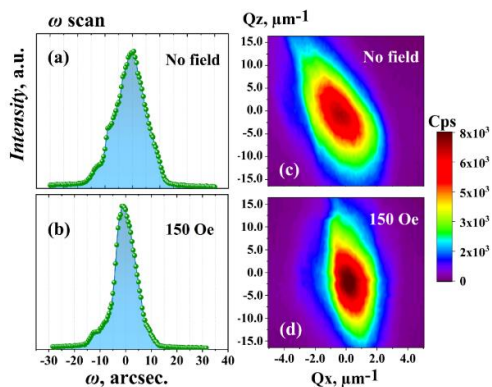


Рисунок 6. Кривые дифракционного отражения (a,b) и карты обратного пространства (c, d) монокристалла FeVO_3 , полученные без приложения внешнего магнитного поля к образцу (a, c), и во внешнем магнитном поле 150 Э (b, d).

Шестая глава посвящена изучению магнитных и резонансных свойств монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$. 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. В парамагнитной области

кривые намагничивания демонстрируют явление антиферромагнетизма, индуцированного магнитным полем (см. Рисунок 7).

Градиент электрического поля на ядрах ^{57}Fe в борате железа обладает аксиальной симметрией, его главная ось совпадает с кристаллографической осью [001].

Установлено, что в кристалле FeBO_3 реализуется комбинированное магнитное дипольное и электрическое квадрупольное взаимодействие, которое приводит к смешиванию возбужденных состояний ядер ^{57}Fe . Это выражается в появлении двух дополнительных резонансных переходов и характерной асимметрии интенсивностей линий в мессбауэровских спектрах (см. Рисунок 8). Когда энергии магнитного дипольного и электрического квадрупольного взаимодействий становятся сравнимыми по величине (непосредственно вблизи температуры Нееля), появление двух дополнительных линий

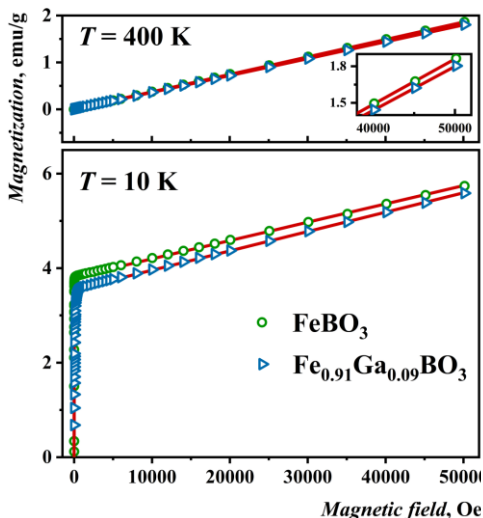


Рисунок 7. Полевые зависимости намагниченности кристаллов FeBO_3 (зеленые круги) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ (синие треугольники), измеренные при различных температурах.

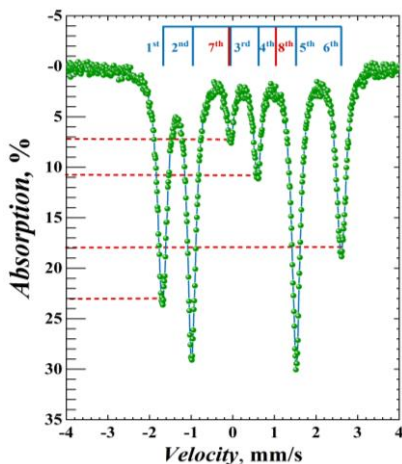


Рисунок 8. Мессбауэровские спектры монокристалла FeBO_3 при $T = 345 \text{ K}$ (б) и его аппроксимация линиями Псевдо-Фойгта (сплошные линии). Положения линий и их асимметрия показаны гребенкой и пунктирными линиями, соответственно.

заметно влияет на форму мессбауэровских спектров FeVO_3 .

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 (см. Рисунок 9). Это связано с особенностями поляризационных эффектов в мессбауэровских спектрах.

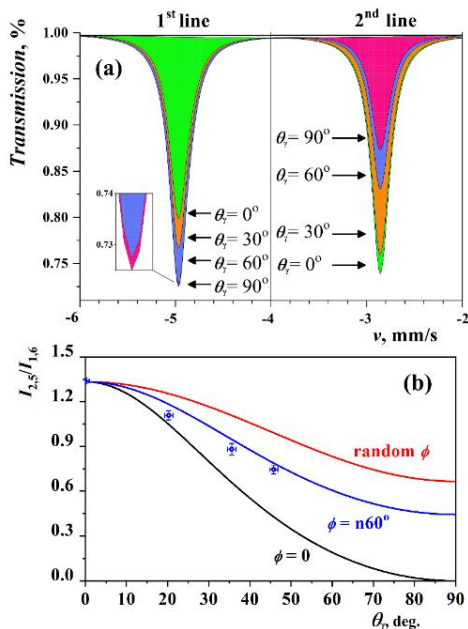


Рисунок 9. (а) – модельные мессбауэровские спектры монокристалла FeVO_3 для случая ориентации под различными углами к волновому вектору γ -квантов; (б) – угловая зависимость отношения интенсивностей линий $I_{2,5}/I_{1,6}$ для различных случаев ориентации магнитных моментов: черная линия – единственное направление, красная линия - хаотическая ориентация, синяя линия - ориентация вдоль осей тригональной решетки. Точки - экспериментальные данные.

Методом мессбауэровской 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 (см. Рисунок 10) и сложной температурной зависимости мессбауэровских 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.

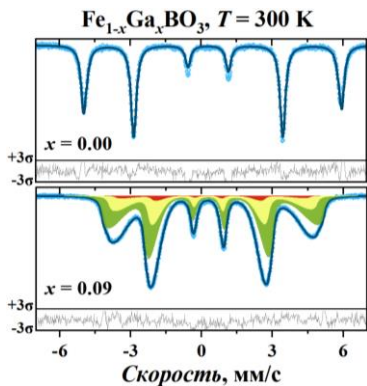


Рисунок 10. Мёссбауэровские спектры кристаллов FeVO_3 (сверху) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ (снизу). Точки – экспериментальные данные, закрашенные области – парциальные компоненты спектра, огибающая линия – результат модельной обработки.

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 (см. Рисунок 11). Определены стехиометрические составы кристаллов, перспективных для практических приложений.

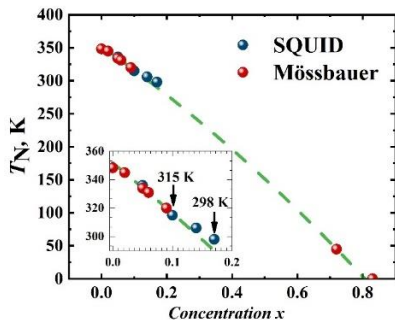


Рисунок 11. Зависимость T_N в кристаллах $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ от концентрации ионов Ga x . Синие точки – данные измерения намагниченности, красные – данные мёссбауэровской спектроскопии.

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. Продемонстрировано высокое качество кристаллов.

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. Наиболее выраженные изменения морфологии поверхности и фазового состава образцов FeVO_3 происходят при отжиге в атмосфере водорода, а наименее выраженные – в атмосфере аргона.

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 $0 \leq x \leq 1$ 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 в узлах обратной решетки за счет неоднородного распределения магнитострикционных 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.

В кристалле FeBO_3 реализуется комбинированное магнитное дипольное и электрическое квадрупольное взаимодействие. Главная ось ГЭП совпадает с кристаллографической осью $[001]$ и ортогональна магнитным моментам, лежащим в плоскости (001) .

С помощью мёссбауэровской спектроскопии определены прецизионные значения параметров сверхтонкого взаимодействия и кристаллическая структура бората железа в широком диапазоне температур.

Установлено, что наличие в борате железа магнитной доменной структуры существенно влияет на форму мёссбауэровских спектров и интенсивности резонансных переходов в FeBO_3 . 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 FeBO_3 , которые описываются единственной компонентой, спектры $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ 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 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ близки к форме секстета с узкими резонансными линиями. При высоких температурах в спектрах $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ наблюдается хорошо разрешенная дополнительная компонента.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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.
3. Eibschütz, M. Sublattice magnetization of FeBO_3 single crystals by mössbauer effect / M. Eibschütz, M.E. Lines // Physical Review B. – 1973.

– Vol. 7. – № 11. – P. 4907-4915.

4. 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.
5. Ovchinnikov, S.G. Weak Antiferromagnet Iron Borate $FeBO_3$. 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.
6. Yagupov, S. $Fe_{1-x}Ga_xBO_3$ single crystals: synthesis and characterization / S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova et al. // Applied Physics A. – 2015. – Vol. 121. – № 1. – P. 179-185.
7. Diehl, R. Growth and properties of iron borate, $FeBO_3$ / R. Diehl, R. Diehl, W. Jantz et al. // Current topics in materials science. – 1984. – Vol. 11. – P. 242 ff.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ 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 $^{57}FeBO_3$ 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 $^{57}FeBO_3$: № 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

и 44 публикации в сборниках конференций.