

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Мацнев Михаил Евгеньевич

**ОБРАБОТКА И АНАЛИЗ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ
СО СЛОЖНОЙ СВЕРХТОНКОЙ МАГНИТНОЙ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
СТРУКТУРОЙ**

Специальность:
1.3.8 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2024

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Мессбауэровская спектроскопия является мощным ядерным методом исследования вещества в конденсированном состоянии. В основе методических возможностей мессбауэровской спектроскопии лежит ее высокая относительная разрешающая способность по энергии (для наиболее часто используемых ядер – $\sim 10^{-13} \div 10^{-12}$), благодаря которой возможно исследовать сверхтонкую структуру ядерных уровней, вызванную взаимодействием ядра с внеядерными электрическими и магнитными полями. Мессбауэровское ядро является зондом, находящимся в твердом теле, с помощью которого можно изучать динамические свойства, структурное, валентное, зарядовое и спиновое состояния мессбауэровского атома, а также фазовый состав, особенности атомной, кристаллической, магнитной и электронной структур исследуемого вещества. Для мессбауэровской спектроскопии характерны сочетание информации локального характера с данными о кооперативных явлениях, а также разнообразие и богатство получаемой информации, которая зачастую не может быть получена другими методами.

В настоящее время методы мессбауэровской спектроскопии интенсивно развиваются и широко используются в различных областях физики, химии, геологии, минералогии, почвоведения, биологии, медицине и материаловедении [1-4]. Для современного применения мессбауэровской спектроскопии характерно исследование объектов, мессбауэровские спектры которых обладают сложной сверхтонкой магнитной и электрической структурой, вызывающей особые трудности при их обработке и анализе. Такая ситуация возникает, в первую очередь, при исследовании так называемых локально неоднородных систем (ЛНС), в которых от позиции к позиции меняются окружение и свойства атомов одного сорта [5]. К таким системам можно отнести многофазные системы (в т. ч. нанокompозиты), фазы переменного состава, пространственно-неоднородные (в т. ч. пространственно-модулированные), аморфные, дефектные (в т. ч. примесные) и аналогичные им системы. В ряде случаев сложность сверхтонкой структуры спектров усугубляется наличием произвольного комбинированного сверхтонкого взаимодействия (СТВ), когда возникает необходимость решения уравнения Гамильтона СТВ, а также релаксационного поведения мессбауэровских атомов в случае суперпарамагнитной или одноионной релаксации, спиновых флуктуаций или электронного обмена между атомами с различными валентными состояниями.

Для обработки, анализа и корректной интерпретации мессбауэровских спектров со сложной сверхтонкой структурой необходимо не только понимание физических основ мессбауэровской спектроскопии, которое требует знаний в областях ядерной физики и физики твердого тела, но и наличие инструмента, с помощью которого можно в полной мере использовать эти знания, а также априорную информацию об объекте исследования, полученную другими методами, или являющуюся результатом модельных физических представлений.

Цель и задачи работы

Целью настоящей работы являлось создание и применение программы для обработки и анализа мессбауэровских спектров поглощения, рассеяния и конверсионных электронов со сложной электрической и магнитной структурой. В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие основные задачи.

1. Осуществить программную реализацию:

- основных методов обработки и анализа спектров с возможностью их комплексного применения;
- многообразия статических и релаксационных моделей, а также возможности создания новых пользовательских моделей парциальных спектров;
- произвольных связей между варьируемыми параметрами и ограничения областей их взаимного изменения;
- вычисления и оценки ошибок произвольных математических выражений параметров моделей с использованием мировых и ядерных констант, арифметических операций и элементарных функций;
- вычисления стандартных отклонений статистических ошибок и матрицы коэффициентов парных корреляций варьируемых параметров, а также ортонормированного базиса и сингулярных значений из процедуры сингулярного разложения (SVD);
- возможности обработки и анализа спектроскопической информации не мессбауэровской природы.

2. На конкретных примерах обработки и анализа мессбауэровских спектров со сложной сверхтонкой структурой, а также спектров не мессбауэровской природы, продемонстрировать эффективность реализованных в программе математических методов, методов обработки и анализа спектров, а также моделей парциальных спектров.

3. Методами мессбауэровской спектроскопии провести детальные исследования пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС) и сверхтонких взаимодействий (СТВ) ядер ^{57}Fe в мультиферроике BiFeO_3 в рамках модели ангармонической спиновой модуляции в широком диапазоне температур, включающем температуру магнитного фазового перехода.

Объект и предмет исследования

Объектами исследования являются мессбауэровские спектры локально неоднородных систем со сложной электрической и магнитной структурой, а также поликристаллический образец BiFeO_3 с 10 % обогащением изотопом ^{57}Fe , синтезированный на воздухе методом твердотельной керамической технологии.

Предметом исследования являются методы обработки и анализа мессбауэровских спектров со сложной электрической и магнитной структурой, вызванной в том числе наличием ПСМС, произвольным комбинированным СТВ и релаксационным поведением мессбауэровских атомов, а также особенности ПСМС и СТВ ядер ^{57}Fe в мультиферроике BiFeO_3 в широком диапазоне температур, включающем температуру магнитного фазового перехода.

Методология и методы исследования

Для решения поставленных в работе задач были использованы общенаучные (анализ, дедукция, индукция), аналитические и численные методы. Аналитические методы использованы при построении математических моделей для обработки мессбауэровских спектров, численные методы реализованы в специально созданной программе SpectrRelax.

Создание программы SpectrRelax основывалось на применении существующих и хорошо разработанных методов программирования и математических методов, физических моделей, а также методов обработки и анализа мессбауэровских спектров.

Методология исследования особенностей ПСМС и СТВ в мультиферроике BiFeO_3 заключалась в температурных измерениях мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe , обработке спектров методами восстановления распределения сверхтонких параметров и модельной расшифровке в рамках модели ангармонической спиновой модуляции, реализованных в программе SpectrRelax, а также анализе и интерпретации полученных результатов.

Научная новизна

Научная новизна работы обусловлена созданной и использованной в диссертации программой для обработки и анализа мессбауэровских спектров со сложной сверхтонкой магнитной и электрической структурой SpectrRelax, существенно расширяющей экспериментальные возможности мессбауэровской спектроскопии. Новые, наиболее важные отличительные особенности программы:

- возможность создания новых пользовательских моделей парциальных спектров с использованием существующих в программе моделей без изменения текста программы;
- возможность восстановления распределений параметров релаксационных моделей и моделей пространственно-модулированных структур с учетом их возможной линейной корреляции;
- задание в виде явных функций произвольных связей между варьируемыми параметрами и ограничений областей их взаимного изменения;
- вычисление и оценка ошибок произвольных математических выражений параметров моделей с использованием мировых и ядерных констант, арифметических операций и элементарных функций;
- вычисление и отображение ортонормированного базиса и сингулярных значений из процедуры сингулярного разложения (SVD).

Научная новизна работы определяется также результатами впервые проведенных детальных исследований методами мессбауэровской спектроскопии пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС) и сверхтонких взаимодействий (СТВ) ядер ^{57}Fe в мультиферроике BiFeO_3 в рамках модели ангармонической спиновой модуляции в широком диапазоне температур, включающем температуру магнитного фазового перехода. В результате:

- установлено, что с повышением температуры при ~ 330 К происходит переход от магнитной анизотропии типа "легкая ось" к магнитной анизотропии

типа "легкая плоскость";

– во всей температурной области существования ПСМС определен параметр ангармонизма, на основе которого рассчитана температурная зависимость константы магнитной анизотропии;

– определены температурные зависимости изотропного и анизотропного сверхтонких магнитных полей в области расположения ядер ^{57}Fe ; полученные значения анизотропного поля свидетельствуют о сильной анизотропии сверхтонких магнитных взаимодействий, обусловленной анизотропным СТВ ядра железа с электронной оболочкой собственного атома.

Научная и практическая значимость

Программа SpectrRelax, созданная для обработки и анализа мессбауэровских спектров со сложной сверхтонкой магнитной и электрической структурой, существенно расширяет экспериментальные возможности мессбауэровской спектроскопии. Как сами методы обработки и анализа, так и методические приемы их практического использования, продемонстрированные в диссертационной работе на примере спектров со сложной сверхтонкой структурой, представляют интерес для физиков-экспериментаторов, использующих спектроскопические методы исследования.

Программа SpectrRelax в настоящее время успешно используется в лабораториях Физического и Химического факультетов МГУ, Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова (ИК РАН), Российском технологическом университете (МИРЭА), Институте физики Казанского федерального университета, НИИ физики Ростовского Госуниверситета, Университете наук и технологий МИСИС, Институте физики металлов УрО РАН, Казанском национальном исследовательском технологическом Университете (КНИТУ), Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН, Институте ядерной физики Республики Казахстан (г. Алматы) и его Астанинском филиале, на Факультете математики и физики Карлова университета (Прага, Чехия).

Экспериментальные данные, полученные в диссертационной работе в результате мессбауэровских исследований мультиферроика ViFeO_3 , вносят вклад в развитие физических представлений о пространственной спин-модулированной структуре и сверхтонких электрических и магнитных взаимодействиях, могут служить основой для дальнейших теоретических разработок в области физики твердого тела и дополняют информацию, необходимую для понимания природы свойств мультиферроиков, определяющих их практическое применение.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Созданная программа SpectrRelax для обработки и анализа мессбауэровских спектров со сложной сверхтонкой магнитной и электрической структурой, позволяет варьировать в широких пределах модельные представления с использованием априорной информации об объекте исследования и существенно расширяет экспериментальные возможности мессбауэровской спектроскопии.

2. Эффективность реализованных в программе математических методов, методов обработки и анализа, а также моделей парциальных спектров

продемонстрирована на конкретных примерах обработки и анализа спектров со сложной сверхтонкой структурой.

3. С повышением температуры при ~ 330 К в мультиферроике BiFeO_3 происходит переход от магнитной анизотропии типа "легкая ось" к магнитной анизотропии типа "легкая плоскость".

4. С повышением температуры параметр ангармонизма ПСМС BiFeO_3 уменьшается, стремясь к нулю при ~ 330 К, при дальнейшем увеличении температуры параметр ангармонизма увеличивается, а константа магнитной анизотропии во всей температурной области существования ПСМС уменьшается, меняя знак при ~ 330 К.

5. Сверхтонкое анизотропное поле на ядрах ^{57}Fe в BiFeO_3 при повышении температуры сначала увеличивается, достигая максимального значения в ~ 3.8 кЭ при ~ 330 К, а затем уменьшается, стремясь к нулю при температуре ~ 600 К; полученные значения анизотропного поля свидетельствуют о сильной анизотропии сверхтонких магнитных взаимодействий, обусловленной анизотропным СТВ ядра ^{57}Fe с электронной оболочкой собственного атома.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность и обоснованность представленных результатов и выводов обусловлена использованием современного оборудования и программного обеспечения, адекватностью физических представлений и математических методов, использованных при решении поставленных задач, хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных. Результаты работы были неоднократно представлены на российских и международных конференциях, а также опубликованы в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных базах.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 15 научных статей, из них 11 в рецензируемых научных журналах [A1-A11], 10 из которых в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI [A1-A10], а также 4 статьи в сборниках, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI [A12-A15], 21 тезис докладов в материалах международных конференций, получено Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ (SpectrRelax) [B1].

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были доложены в виде 21 устного и стендового докладов на 14 международных научных конференциях:

- XII Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Суздаль, Россия, 2012);

- The conference «Mossbauer Spectroscopy in Materials Science» (Olomouc, Czech Republic, 2012);

- International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect (Opatija, Croatia, 2013);

- XIII Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Суздаль, Россия, 2014);

- The conference «Mössbauer Spectroscopy in Materials Science» (Hlohovec, Czech Republic, 2014);
- 17 Междисциплинарный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов", ODPO-17 (Ростов-на-Дону – п. Южный, Россия, 2014);
- Moscow International Symposium on Magnetism (MISM) (Moscow, 2014);
- XIII Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Суздаль, Россия, 2014);
- XIV Международная конференция "Мессбауэровская спектроскопия и ее применения" (Казань, Россия, 2016);
- International Symposium on Magnetism (MISM) (Moscow, 2017);
- International Baltic Conference on Magnetism: focus on functionalized structures for energy and biotechnology (IBCM) (Svetlogorsk, Kaliningrad region, Russia, 2017);
- XXIII Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (Москва, 2018);
- 36th International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME) (Brasov, Romania, 2021).
- XVI Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (г. Екатеринбург, Россия, 2022.).

Личный вклад автора

Автором настоящей работы совместно с научным руководителем были сформулированы цель и задачи научного исследования. Автором работы создана программа SpectrRelax, предназначенная для обработки и анализа мессбауэровских спектров со сложной сверхтонкой структурой. Автору принадлежит определяющая роль в проведении мессбауэровских измерений, в обработке и анализе полученных экспериментальных данных на ядрах ^{57}Fe в BiFeO_3 . Автор принимал непосредственное участие в создании моделей, а также обработке и анализе всех экспериментальных данных, представленных в работе в качестве примеров применения программы SpectrRelax. Обсуждение и интерпретация всех полученных данных проводились автором совместно с научным руководителем, а также с другими соавторами публикаций. Автор также принимал активное участие в подготовке материалов проведенных исследований для научных публикаций и докладов на международных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения, списка цитируемой литературы, публикаций автора по теме диссертационной работы. Работа содержит 225 страниц, включая 55 рисунков, 23 таблицы, 131 библиографическое наименование и приложение на 29 страницах.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе на основе анализа литературных данных дается классификация методов (**раздел 1.1**) и приводятся данные о функциональных

возможностях наиболее широко используемых программ обработки и анализа мессбауэровских спектров (**раздел 1.2**). В результате рассмотрения существующего программного обеспечения (ПО) сделан вывод, что в настоящее время нет ПО, обладающего одновременно всеми желательными функциями для обработки и анализа спектров со сложной электрической и магнитной структурами: широким набором моделей, включенным в ПО, возможностями добавления новых моделей без изменения самого ПО и создания произвольных связей между варьируемыми параметрами, расширенными возможностями статистического анализа результатов обработки и удобным интерфейсом.

Вторая глава посвящена изложению методов обработки и анализа мессбауэровских спектров, реализованных в программе SpectrRelax [A1,A10,A12,A13; B1], которые перекрывают практически все наиболее востребованные разновидности анализа и обработки мессбауэровских спектров.

В **разделе 2.1** описана простейшая безмодельная обработка спектров, которая применяется в случае, когда нет априорной информации об объекте исследования или этой информации явно недостаточно чтобы выбрать метод обработки и анализа, а также модели парциальных спектров. В основе метода – представление мессбауэровского спектра как распределения значений дискретной случайной величины – доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя и расчет параметров этого распределения. Для всех экспериментальных спектров автоматически оценивается интенсивность счета в отсутствие резонанса – базовая линия в спектре, а также качество спектра, равная отношению видимой величины эффекта к стандартному отклонению статистических ошибок в спектре. При безмодельной обработке экспериментальный мессбауэровский спектр за вычетом базовой линии интерпретируется как распределение значений дискретной случайной величины – доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. В соответствии с этим в программе оцениваются следующие параметры: ширина и середина на половине высоты, площадь, центр (математическое ожидание), дисперсия и стандартное отклонение такого распределения.

Раздел 2.2 посвящен описанию модели огибающей и двух моделей базовой линии мессбауэровского спектра в форме параболической зависимости от доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя для учета так называемого «геометрического эффекта» [6]. Под огибающей мессбауэровского спектра в диссертации понимается математическое ожидание интенсивности счета зарегистрированных актов резонансного поглощения или испускания γ -квантов ядрами в зависимости от доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя, а под базовой линией спектра – интенсивность счета в отсутствие резонанса.

В **разделе 2.3** описывается метод восстановления распределения параметров парциального спектра с учетом их возможной линейной корреляции, который используется при анализе спектров локально неоднородных систем [5], когда становится затруднительным однозначно описать состояние мессбауэровских ядер некоторым дискретным набором значений физических параметров. Метод восстановления распределения параметров реализован с помощью метода регуляризации в его итеративном варианте. Этот метод

позволяет, используя априорную информацию об объекте исследования, накладывать физически обоснованные условия как на значения восстанавливаемых распределений, так и на другие варьируемые при этом параметры. В результате применения метода получается распределение параметров спектра с оценкой статистических ошибок, а также характеристики выбранных фрагментов восстановленного распределения: положения максимумов, ширины на половине высоты, центров тяжести (средних значений), дисперсий, стандартных отклонений, коэффициентов асимметрии и эксцесса (остроты). Для всех характеристик выбранных фрагментов оцениваются стандартные отклонения статистических ошибок на основе стандартных отклонений статистических ошибок распределения и варьируемых границ интервалов параметров модели.

В разделе 2.4 описаны методы повышения разрешения, подавления шума и устранения влияния толщины образца в мессбауэровских спектрах, которые реализованы в программе SpectrRelax. Для повышения разрешения использован метод восстановления распределения положения одиночной резонансной линии (п. 2.4.1) и метод обращения интеграла свертки – метод Ранкурта [7] (п. 2.4.3). Для подавления шума в спектре – метод Савицкого-Голая [8] (п. 2.4.2). Для устранения влияния толщины образца (учета эффекта насыщения [6]) – метод Ранкурта (п. 2.4.3).

В разделе 2.5 рассматриваются реализованные в программе SpectrRelax модели парциальных спектров, огибающие и варьируемые параметры которых приводятся в приложении. Для описания парциальных спектров предусмотрены статические и релаксационные модели, модели ПСМС, а также предусмотрено создание пользовательских моделей [A12, A13].

П. 2.5.1. Статические модели. Для описания мессбауэровских спектров в случае, когда динамические (в том числе релаксационные) процессы в образце происходят с характерными временами гораздо больше или гораздо меньше времени жизни τ мессбауэровского ядра в возбужденном состоянии (для ядер ^{57}Fe : $\tau = 1.4 \cdot 10^{-7}$ с, для ядер ^{119}Sn : $\tau = 0.26 \cdot 10^{-7}$ с) используются так называемые статические модели:

– Модель «Spectrum». В качестве модели парциального спектра используется экспериментальный или смоделированный спектр (например, для сравнительного анализа спектров или для мессбауэровского фазового анализа с использованием спектров образцов-эталонов).

– Модели одиночной резонансной линии с формой линии в виде функций псевдо-Фойгта и Фойгта. Спектр с одиночной резонансной линией возникает в отсутствие неоднородного электрического и магнитного полей в области расположения мессбауэровского ядра.

– Модели квадрупольного дублета с формой линий в виде функций псевдо-Фойгта и Фойгта. Спектр в виде квадрупольного дублета (связанных друг с другом двух резонансных линий) возникает при наличии неоднородного электрического поля и в отсутствие магнитного поля в области расположения мессбауэровского ядра.

– Модели зеемановского секстета с формой линий в виде функций псевдо-Фойгта и Фойгта. Спектр в виде зеемановского секстета (связанных друг с другом шести резонансных линий) возникает при наличии магнитного поля в области расположения мессбауэровского ядра, когда энергия электрического квадрупольного взаимодействия с неоднородным электрическим полем гораздо меньше энергии магнитного дипольного взаимодействия. В программе предусмотрена модель секстета с учетом дополнительных квадрупольных смещений резонансных линий во втором порядке малости разложения по энергии квадрупольного взаимодействия.

– Модели октета Гамильтона. Спектр в виде октета Гамильтона (связанных друг с другом восьми резонансных линий) возникает при наличии магнитного поля в области расположения мессбауэровского ядра, когда энергия электрического квадрупольного СТВ с неоднородным электрическим полем сравнима с энергией магнитного СТВ. Положения восьми резонансных линий наряду со сдвигом спектра и сверхтонким (эффективным) магнитным полем определяются константой квадрупольного взаимодействия ядра с неоднородным электрическим полем, параметром асимметрии тензора градиента электрического поля (ГЭП) и ориентацией сверхтонкого магнитного поля относительно главных осей тензора ГЭП, задаваемой полярным и азимутальным углами. Для учета возможной неоднородности локального окружения мессбауэровского атома в образце предусмотрена модель с независимыми ширинами резонансных линий.

П. 2.5.2. Релаксационные модели. Релаксационные эффекты в мессбауэровских спектрах возникают тогда, когда атомы мессбауэровского изотопа в образце могут находиться не в одном состоянии, а в нескольких возможных состояниях, и переходить между этими состояниями под действием окружающей среды. При этом в общем случае каждому состоянию соответствуют свои резонансные частоты сверхтонких ядерных переходов, определяемые спинами и проекциями спинов на ось квантования в основном и возбужденном состояниях ядра. В общем виде стохастическая теория таких переходов рассмотрена в [9,10]. Во всех случаях комбинированного сверхтонкого взаимодействия принимается, что энергия электрического квадрупольного взаимодействия с неоднородным электрическим полем гораздо меньше энергии магнитного дипольного взаимодействия.

В реализованных в программе SpectrRelax релаксационных моделях в качестве параметров задаются сверхтонкие параметры – сдвиги, квадрупольные смещения и сверхтонкие магнитные поля, определяющие положения резонансных линий по шкале доплеровских скоростей в спектре и соответствующие им резонансные частоты для каждого атомного состояния, а также релаксационные параметры – частоты (или скорости) релаксации, которые задают вектор заселенностей и матрицу вероятностей переходов. Релаксационные модели, реализованные в программе SpectrRelax:

– Двухуровневая релаксация. Реализованные в программе три модели двухуровневой релаксации отличаются только набором сверхтонких параметров для двух возможных состояний мессбауэровских атомов, которые определяют положения резонансных линий и соответствующие им резонансные частоты

сверхтонких ядерных переходов. В модели «Two state paramagnetic relaxation» это сдвиги и квадрупольные смещения для двух возможных парамагнитных состояний, в модели «Two state magnetic relaxation» это общие сдвиг, квадрупольное смещение и величина сверхтонкого магнитного поля для двух возможных магнитных состояний, отличающихся только противоположным направлением магнитного поля, и в модели «Two state relaxation» это в общем случае различные сдвиги, квадрупольные смещения и сверхтонкие магнитные поля в двух возможных состояниях.

– Многоуровневая релаксация. При описании мессбауэровских спектров модели многоуровневой релаксации, реализованные в программе SpectrRelax, могут применяться как в случае релаксации электронного спина S парамагнитного иона (модели «Single-ion spin relaxation [$S = 5/2$]» и «Many state spin relaxation ($2S + 1$)»), так и в случае релаксации спина малых частиц в магнитном поле, то есть, суперпарамагнитной релаксации (модель «Many state superparamagnetic relaxation ($2S+1$)»). В общем случае многоуровневой релаксации возможные атомные состояния соответствуют $2S + 1$ различным проекциям спина S атома или частицы на ось квантования. Положения резонансных линий по шкале доплеровских скоростей в спектре и соответствующие им резонансные частоты определяются сдвигами, квадрупольными смещениями и сверхтонкими магнитными полями в этих состояниях. В случае магнитных дипольных переходов возможны переходы только между соседними состояниями [11].

– Изотропная релаксация. В модели «Isotropic magnetic hyperfine field relaxation» направление эффективного магнитного поля принимает равновероятные изотропные направления, а в модели «Isotropic electric field gradient relaxation» направление главной оси аксиально-симметричного тензора ГЭП принимает равновероятные изотропные направления, а магнитное СТВ отсутствует. В моделях изотропной релаксации вероятность перехода между состояниями не зависит от исходного состояния (приближение случайной фазы) и пропорциональна заселенности конечного состояния [12]. При этом состояния считаются распределенными не дискретно, а непрерывно в пространстве.

П. 2.5.3. Модели пространственных спин-модулированных структур. ПСМС представляют собой периодическое изменение (величины и/или направления) магнитного момента (спина) мессбауэровского атома, а волны зарядовой плотности – периодическое изменение зарядовой плотности в области расположения мессбауэровского ядра вдоль определенного направления в кристалле с периодом модуляции (длиной волны), несоразмерным с периодичностью расположения атомов (периоду решетки) в данном направлении. Периодическое изменение спина и зарядовой плотности в общем случае вызывает периодическое изменение сверхтонких параметров спектра: эффективного магнитного поля, квадрупольного смещения и сдвига. Несоразмерная длина волны при достаточно больших размерах частиц исследуемого вещества приводит к практически непрерывному (квазинепрерывному) распределению сверхтонких параметров спектра в некоторых конечных пределах, наблюдаемых в мессбауэровских спектрах.

В программе SpectrRelax [A13] модели периодически модулированных структур (см. Табл. 1) реализованы в виде зависимостей или спиновой и/или зарядовой плотностей, или угла ориентации спина атома от координаты x атома вдоль волнового вектора модуляции, которые порождают распределения сверхтонкого магнитного поля H_n , квадрупольного смещения ε и сдвига δ .

Табл. 1. Модели ПСМС, реализованные в программе SpectrRelax.

Тип модели	Модель	Отличительная особенность
Волна спиновой и/или зарядовой плотности	«Spin/Charge density wave»	Гармоническое разложение зависимостей $H_n(x)$ и $\delta(x)$ от координаты x атома вдоль волнового вектора модуляции по нечетным и четным гармоникам соответственно
Ангармоническая спиновая модуляция	«Anharmonic Spin Modulation»	Аналитические зависимости $H_n(\vartheta(x))$, $\varepsilon(\vartheta(x))$ и $a_{\pm}(\vartheta(x))$ от угла между спином и локальной осью симметрии $\vartheta(x)$, меняющегося с координатой x атома вдоль волнового вектора спиновой модуляции
	«Anharmonic Spin Modulation [Hamilton]»	Положения и интенсивности всех восьми резонансных линий парциального спектра в виде октета Гамильтона являются результатом решения стационарного уравнения Шредингера для гамильтониана комбинированного СТВ
Спиральная спиновая структура	«Spiral-like Spin Structure»	Гармоническое разложение по нечетным гармоникам вдоль спиновой модуляции
	«Spiral-like Spin Structure [Hamilton]»	Положения и интенсивности всех восьми резонансных линий парциального спектра в виде октета Гамильтона являются результатом решения стационарного уравнения Шредингера для гамильтониана комбинированного СТВ

Волна спиновой и/или зарядовой плотности. В модели «Spin/Charge density wave» (SDW/CDW) зависимости сверхтонкого магнитного поля $H_n(x)$ и сдвига мессбауэровского спектра $\delta(x)$ от координаты атома в кристалле представляются в виде гармонических разложений по нечетным и четным гармоникам соответственно (см, например, [13,14,15]).

Ангармоническая спиновая модуляция. В модели «Anharmonic Spin Modulation» в соответствии с [16,17] направление спина (без изменения его модуля) имеет модуляцию вдоль направления распространения волны в плоскости, либо содержащей (циклоидного типа), либо перпендикулярной (геликоидного типа) этому направлению. В направлении модуляции от атома к атому меняется угол $\vartheta(x)$ между спином (сверхтонким магнитным полем) и локальной осью симметрии (осью магнитной анизотропии). Зависимость $\vartheta(x)$ описывается с помощью эллиптических функций Якоби и определяется длиной волны модуляции, знаком эффективной константы одноосной магнитной анизотропии и параметром ангармонизма m .

Все зеемановские секстеты имеют общий сдвиг по шкале доплеровских скоростей, который определяется степенью ковалентности связей и динамическими свойствами мессбауэровских атомов. Сверхтонкое магнитное поле H_n , а также квадрупольные смещения в первом ε и втором a_{\pm} порядках

малости при разложении в ряд по энергии квадрупольного взаимодействия аналитически зависят от угла между спином и локальной осью симметрии $\mathcal{Q}(x)$, меняющегося с координатой x атома вдоль волнового вектора спиновой модуляции [A13]. Эти зависимости определяются изотропным H_{is} и анизотропным H_{an} сверхтонкими магнитными полями, а также квадрупольным смещением ε_{lat} , вызванным градиентом электрического поля, создаваемым распределением зарядов в атомной решетке, и возможным дополнительным квадрупольным смещением ε_{magn} , вызванным локальной деформацией решетки из-за сильного магнитоэлектрического взаимодействия.

Модель «Anharmonic Spin Modulation [Hamilton]». Эта модель является расширением модели «Anharmonic Spin Modulation» для случая, когда энергия электрического квадрупольного СТВ с неоднородным электрическим полем сравнима с энергией магнитного СТВ. Положения и интенсивности всех восьми резонансных линий парциального спектра в виде октета Гамильтона являются результатом решения стационарного уравнения Шредингера для гамильтониана комбинированного СТВ. Они определяются параметром текстуры образца γ , сдвигом спектра δ , сверхтонким магнитным полем $H_n(\mathcal{Q}(x))$, константой квадрупольного взаимодействия ядра с неоднородным электрическим полем Q , параметром асимметрии тензора ГЭП η и ориентацией сверхтонкого магнитного поля H_n относительно главных осей тензора ГЭП, задаваемой полярным $\mathcal{Q}(x)$ и азимутальным φ углами.

Спиральная спиновая структура. В моделях спиральной спиновой структуры сверхтонкое магнитное поле на ядрах мессбауэровского изотопа представляется в виде суммы двух вкладов – постоянного вклада и вклада, периодически зависящего от координаты x мессбауэровского атома вдоль направления спиновой модуляции. В соответствии с [18] переменный вклад в сверхтонкое магнитное поле лежит в плоскости (\mathbf{b}, \mathbf{c}) , образованной двумя взаимно перпендикулярными осями \mathbf{b} и \mathbf{c} . Периодическая зависимость переменного вклада от положения атома в кристалле задается периодом модуляции, который несоразмерен с периодичностью кристалла в направлении модуляции, что обеспечивает квазинепрерывное изменение сверхтонких параметров мессбауэровского спектра. Следуя работе [18], для проекций переменного вклада в сверхтонкое магнитное поле применяется косинус- и синус-гармоническое разложение по нечетным гармоникам вдоль спиновой модуляции. Все зеемановские секстеты имеют общий сдвиг по шкале доплеровских скоростей. Направление главной оси тензора ГЭП в данной модели задается вдоль оси \mathbf{c} .

В модели «Spiral-like Spin Structure» квадрупольные смещения линий поглощения в первом ε и втором a_{\pm} порядках малости при разложении в ряд по энергии квадрупольного взаимодействия и в случае осевой симметрии тензора ГЭП задаются аналитически как функция угла $\mathcal{Q}(x)$ между направлением сверхтонкого поля и главной осью тензора ГЭП (осью \mathbf{c}).

Модель «Spiral-like Spin Structure [Hamilton]» является расширением модели «Spiral-like Spin Structure» для случая, когда энергия электрического квадрупольного СТВ с неоднородным электрическим полем сравнима с энергией

магнитного СТВ. Положения и интенсивности всех восьми резонансных линий парциального спектра в виде октета Гамильтона являются результатом решения стационарного уравнения Шредингера для гамильтониана комбинированного СТВ взаимодействия. Они определяются параметром текстуры образца, сдвигом спектра, константой квадрупольного взаимодействия ядра с неоднородным электрическим полем, проекциями на оси **b** и **c** постоянного вклада в сверхтонкое магнитное поле, дополнительной фазой в синус-гармоническом разложении и амплитудами гармонического разложения проекций переменного вклада в сверхтонкое магнитное поле.

В п. 2.5.4 приведен способ создания пользовательских моделей парциальных спектров [A10] на языке программирования Lua [19]. Для пользовательских моделей доступны все возможности SpectrRelax, в том числе создание пользовательских арифметических выражений (п. 2.6.7) и задание связей между варьируемыми параметрами (п. 2.6.8) с привлечением параметров этих моделей, а также восстановление распределения (раздел 2.3) любых параметров пользовательских моделей. Приводится пример создания модели парциального спектра в виде функции псевдо-Фойгта.

В разделе 2.6 диссертации описана программная реализация методов обработки и анализа мессбауэровских спектров.

В п. 2.6.1 дано краткое описание интерфейса программы.

Информация о мессбауэровском спектре, необходимая для обработки и анализа с помощью программы SpectrRelax, содержится в текстовом файле экспериментальных данных, структура которого описана в п. 2.6.2. Для хранения и считывания информации используется система ключевых слов. Возможные ключевые слова и соответствующие им значения в файле данных, а также возможные минимальные их комбинации приведены в п. 2.6.2.

В п. 2.6.3 описано возможное преобразование спектра, которое позволяет задать произвольную формулу для вычисления новой интенсивности спектра в каждой точке, основываясь на исходных значениях интенсивности экспериментального спектра. Используемые при этом операции и константы идентичны пользовательским математическим выражениям из п. 2.6.7.

П. 2.6.4. Автоматическая калибровка спектрометра. Для упрощения работы пользователя в программе SpectrRelax предусмотрена операция автоматической калибровки спектрометра, которая для эквидистантно расположенных каналов спектрометра по шкале доплеровских скоростей движения источника относительно поглотителя позволяет найти соответствие между номером канала и энергией гамма-квантов, регистрируемых в данном канале. В результате калибровки получают значение интервала доплеровских скоростей, для которого регистрируются гамма-кванты в одном канале анализатора (ширина или «цена» канала спектрометра), и значение нулевого канала, то есть номер канала, соответствующего сдвигу спектра эталонного образца. В программе SpectrRelax для автоматической калибровки спектрометра при использовании ядер ^{57}Fe можно воспользоваться спектрами эталонных образцов чистых $\alpha\text{-Fe}$, гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или нитропрусида натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, а при использовании ядер ^{119}Sn – диоксида олова SnO_2 , станната бария BaSnO_3 или станната кальция CaSnO_3 , а также добавить свои эталонные спектры.

В п. 2.6.5 формулируется задача оптимизации и описывается метод её решения. В основе методов модельной расшифровки и восстановления распределения параметров спектра лежит поиск оптимальных значений параметров задаваемых моделей парциальных спектров, который наилучшим образом приближает теоретическую огибающую к экспериментальному спектру. Для этого в программе SpectrRelax используется минимизация функционала χ^2 модифицированной версией итеративного алгоритма Левенберга-Марквардта [20] с возможностью задания границ для параметров модели.

В SpectrRelax ограничения реализованы следующим способом: если на очередной итерации алгоритма значение вектора параметров находится вне допустимых границ, то значение соответствующих параметров устанавливается равным граничному, а сам параметр исключается из алгоритма минимизации на время одной следующей итерации. Такой способ даёт возможность устанавливать «жесткие» ограничения на значения параметров и показывает хорошие практические результаты.

Для решения системы линейных уравнений, возникающей в процессе минимизации, используется метод разложения матрицы на сингулярные значения (SVD), который обладает очень полезными для алгоритма Левенберга-Марквардта свойствами: устойчиво работает для плохо обусловленных матриц, которые являются следствием сильной корреляции между параметрами модели, и даёт дополнительную информацию о поведении модели в окрестности текущего вектора параметров. Для оценки качества результатов минимизации можно использовать найденное значение функционала χ^2 в точке минимума.

При реализации алгоритма Левенберга-Марквардта необходимо вычислять частные производные функционала χ^2 по варьируемым параметрам модели. Для этого в программе SpectrRelax реализовано автоматическое дифференцирование с использованием «двойных чисел» [21], которое описано в п. 2.6.6. Такой способ вычисления производных кроме удобства записи обладает ещё значительным преимуществом в скорости вычислений по сравнению с приближением производных методом конечных разностей. При этом не требуется в явном виде проводить дифференцирование, достаточно в программе записать выражение в виде, допускающем вычисление как с обычными числами с плавающей точкой, так и с двойными числами. В SpectrRelax это сделано с использованием шаблонов и специального класса двойных чисел с переопределёнными математическими операторами.

Программа SpectrRelax позволяет вычислять математические выражения, созданные пользователем на основе варьируемых параметров модели, мировых и ядерных констант основного и возбужденного состояний мессбауэровского изотопа (п. 2.6.7). В математических выражениях в качестве операций над варьируемыми параметрами и физическими константами в программе могут быть использованы арифметические операции и элементарные функции. После поиска оптимальных значений параметров модели автоматически вычисляется и выдается оценка статистической ошибки самого выражения. Введение в программу пользовательских математических выражений обусловлено необходимостью рассчитывать интересующие исследователя физические

величины с оценкой их статистических ошибок, а также создавать сложные связи между варьируемыми параметрами моделей.

В п. 2.6.8 описаны возможные варианты задания связей между варьируемыми параметрами модели. Нередко при обработке мессбауэровских спектров возникает необходимость задания связей между варьируемыми параметрами модели. Такая необходимость возникает либо как следствие существующих или предполагаемых физических соображений, либо как следствие возникающих математических корреляций варьируемых параметров (например, из-за плохого качества экспериментального спектра или из-за сильного перекрывания резонансных линий парциальных спектров). Наложение связей позволяет реализовать или проверить существующие предположения, а также снять возникшие корреляции.

В программе SpectrRelax для произвольного варьируемого параметра любой модели парциального спектра наряду с фиксацией и ограничением диапазона значений предусмотрена возможность задания пропорциональной связи с другими, однотипными им, параметрами и созданными пользователем математическими выражениями (см. п. 2.6.7). Введение в программе SpectrRelax новых варьируемых параметров (переменных) с возможностью их фиксации и ограничений диапазона значений позволяет задавать сложные связи между варьируемыми параметрами моделей – фиксацию функции параметров или ограничение области ее изменения, что соответствует ограничению областей взаимного изменения варьируемых параметров, изначально не предусмотренные в модели. В п. 2.6.8 дан общий алгоритм задания сложных связей между варьируемыми параметрами моделей.

В разделе 2.7 сформулированы краткие итоги второй главы.

В третьей главе приводятся примеры обработки и анализа мессбауэровских спектров со сложной сверхтонкой магнитной и электрической структурой методами восстановления распределения параметров и модельной расшифровки мессбауэровских спектров, в том числе релаксационного типа и в случае ПСМС исследуемого соединения.

В разделе 3.1 в качестве примера создания и использования сложных пользовательских математических выражений при модельной расшифровке мессбауэровских спектров приводится результат обработки спектра интерметаллического соединения $Zr_{0.5}Sc_{0.5}Fe_2$ системы $Zr_{1-x}Sc_xFe_2$ [A6], которая является прекрасным модельным объектом для исследования анизотропии СТВ ядер ^{57}Fe .

В разделе 3.2 для демонстрации восстановления одновременно нескольких распределений параметров СТВ в модели Гамильтона в диссертации приводится результат обработки спектра ядер ^{57}Fe в частично делитированном литиевом фосфате железа, допированном атомами кобальта $Li_xFe_{1-y}Co_yPO_4$ [A2].

В разделе 3.3 для демонстрации восстановления распределения сверхтонких параметров спектра в рамках модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации приводится результат обработки спектра ядер ^{57}Fe в нанокompозите Fe_3O_4/HA – наночастицах оксида железа (Fe_3O_4) в матрице гуминовых кислот (HA – humic acids) [A3].

В разделе 3.4 в качестве примера использования модели ASM в случае дискретной локальной неоднородности ближайшего атомного окружения мессбауэровских атомов приводится результат обработки мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в мультиферроике $\text{BiFe}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}\text{O}_3$ [A7].

В разделе 3.5 приведен пример создания сложной модели пользователя (п. 2.5.4) для модельной расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в замещенных атомами металла (M) редкоземельных (R) фазах Лавеса $R(\text{Fe}_{1-x}M_x)_2$ с кристаллической структурой C15 [A10].

В разделе 3.6 демонстрируется предусмотренная в программе SpectrRelax возможность обработки и анализа спектроскопической информации не мессбауэровской природы. Для этого могут быть использованы как метод модельной расшифровки, так и метод восстановления распределения параметров модели, а также модели одиночной резонансной линии – «PseudoVoigt singlet» и «Voigt singlet», модели квадрупольного дублета – «PseudoVoigt doublet» и «Voigt doublet». Для обработки спектров ЯМР предусмотрены модели, описывающие сложную магнитную структуру, обусловленную наличием пространственно-моделированных волн – «NMR Anharmonic Spin Modulation» и «NMR Spiral-like Spin Structure». В разделе приводятся примеры обработки восстановленных распределений параметров мессбауэровского спектра (п. 3.6.1), спектров ядерного магнитного резонанса (п. 3.6.2) [A1], фрагментов рентгеновских дифрактограмм (п. 3.6.3), кривых качания электронного и ядерного откликов при малоугловом рассеянии вперед резонансного синхротронного излучения (п. 3.6.4) [A9], а также спектров флуоресценции (п. 3.6.5).

В разделе 3.7 сформулированы краткие итоги третьей главы.

Четвертая глава посвящена впервые проведенному детальному исследованию методами мессбауэровской спектроскопии ПСМС и СТВ в мультиферроике BiFeO_3 в широком диапазоне температур, включающем температуру магнитного фазового перехода [A1,A4,A5,A8,A11,A14,A15]. В начале главы дается краткий обзор литературных данных исследований BiFeO_3 методами ядерного магнитного резонанса, дифракции нейтронов и мессбауэровской спектроскопии. Проводится сравнительный анализ результатов экспериментального определения параметра ангармонизма m ПСМС тремя различными методами. Делается вывод о том, что экспериментальные данные о параметрах СТВ и степени ангармонизма спиновой волны, полученные различными методами, достаточно противоречивы.

В разделе 4.1 представлены известные литературные данные об особенностях кристаллической и магнитной структуры мультиферроика BiFeO_3 , полученные различными физическими методами.

В разделе 4.2 описаны особенности мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в BiFeO_3 , полученных в широкой области температур, включающей температуру магнитного упорядочения, и выбор методов их обработки. В п. 4.2.1 приводятся описание и результаты модельной расшифровки в рамках модели «PseudoVoigt doublet» спектров из парамагнитной области температур. Описанные в п. 4.2.2 особенности спектров из магнитоупорядоченной области температур, а также имеющаяся априорная информация о наличии ПСМС в BiFeO_3 , позволили выбрать расшифровку спектров в рамках модели ангармонической спиновой

модуляции (ASM). Для повышения достоверности полученных результатов обработки и анализа спектров наряду с модельной расшифровкой применялся также метод восстановления распределения $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe с учетом возможной его линейной корреляции со сдвигом δ и квадрупольным смещением ε компонент спектра.

В разделе 4.3 анализируются результаты расшифровки мессбауэровских спектров мультиферроика BiFeO_3 в рамках модели ASM с привлечением результатов восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$. В результате восстановления распределений $p(H_n)$ была установлена положительная линейная корреляция ($\sim +10^{-1} \frac{\text{мм/с}}{\text{кЭ}}$) между квадрупольным смещением ε и сверхтонким магнитным полем H_n (п. 4.3.1), обусловленная особенностями ПСМС, которая на 2 порядка больше корреляции между сдвигом δ и полем H_n . Расшифровка мессбауэровских спектров мультиферроика BiFeO_3 в рамках модели ASM позволила установить (п. 4.3.1), что с повышением температуры при ~ 330 К происходит переход от магнитной анизотропии типа "легкая ось" к магнитной анизотропии типа "легкая плоскость". В качестве примера на Рис. 1 приводится расшифровка спектров ниже (при 80 и 210 К) и выше (при 350 и 500 К) температуры такого перехода. На смену типа магнитной анизотропии указывает изменение в асимметрии распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$, полученного как в результате модельной расшифровки, так и в результате его восстановления.

В п. 4.3.2 подробно обсуждается температурная зависимость степени ангармонизма спиновой волны, полученная при модельной расшифровке во всей температурной области существования ПСМС в BiFeO_3 . Установлено (см. Рис. 2), что в области существования магнитной анизотропии типа "легкая ось" при увеличении температуры его значение (0.27 ± 0.03) практически постоянно до ~ 150 К, а затем параметр ангармонизма уменьшается, стремясь к нулю при ~ 330 К. При дальнейшем увеличении температуры, в области существования магнитной анизотропии типа "легкая плоскость", параметр ангармонизма увеличивается до 0.57 ± 0.02 при 585 К.

На основе данных о параметре ангармонизма в работе рассчитана температурная зависимость эффективной константы магнитной анизотропии K_{u_eff} во всей температурной области существования ПСМС (см. рис. 2 (справа)). С этой целью была использована формула, связывающая K_{u_eff} с параметром ангармонизма m , полным эллиптическим интегралом первого рода $K(m)$, длиной волны ПСМС λ и константой неоднородного обмена (обменной жесткостью) $A \approx 3/2 \cdot k_B T_N / a_{\text{Fe-Fe}}$: $|K_{u_eff}| = 16m K^2(m) A / \lambda$ [22]. При этом, использовались полученные нами из мессбауэровских данных значения параметра ангармонизма $m(T)$, температуры Нееля $T_N = 633.2 \pm 0.4$ К (п. 4.3.3), а также значения длин волн ПСМС $\lambda(T)$ [23] и расстояние между атомами Fe $a_{\text{Fe-Fe}} = 3.986 \text{ \AA}$ [24].

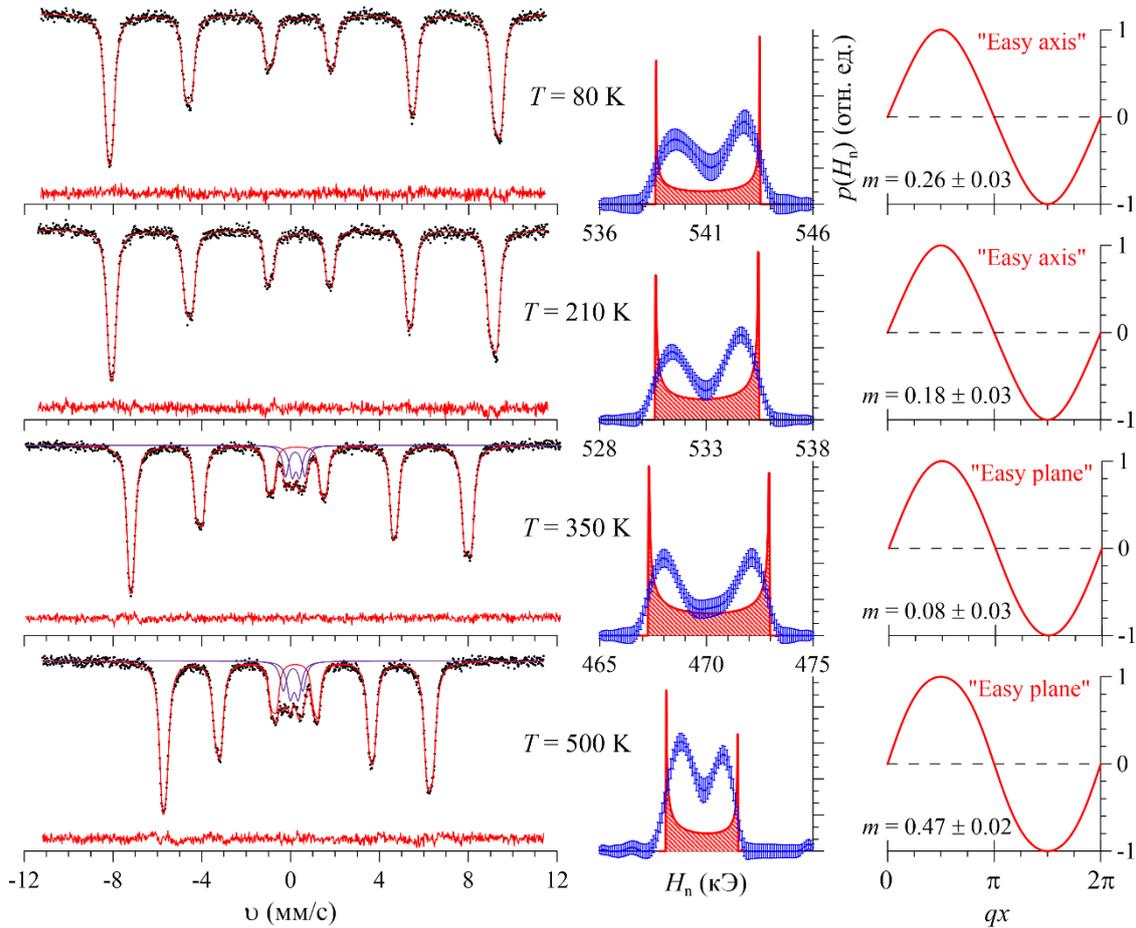


Рис. 1. Результат расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в BiFeO_3 в рамках модели ASM. На рисунке слева – экспериментальные спектры (точки), их модельные огибающие (линии) и разностные спектры (ломанные линии), в центре – распределения $p(H_n)$ сверхтонких магнитных полей H_n , полученные в рамках модели (сплошные линии с закрашенными областями) и при восстановлении распределений (точки со стандартными отклонениями статистических ошибок); справа – форма ангармонической спиновой волны в виде зависимости $\sin(\vartheta(x))$, где x – координата атомов Fe вдоль направления спиновой волны (q волновое число).

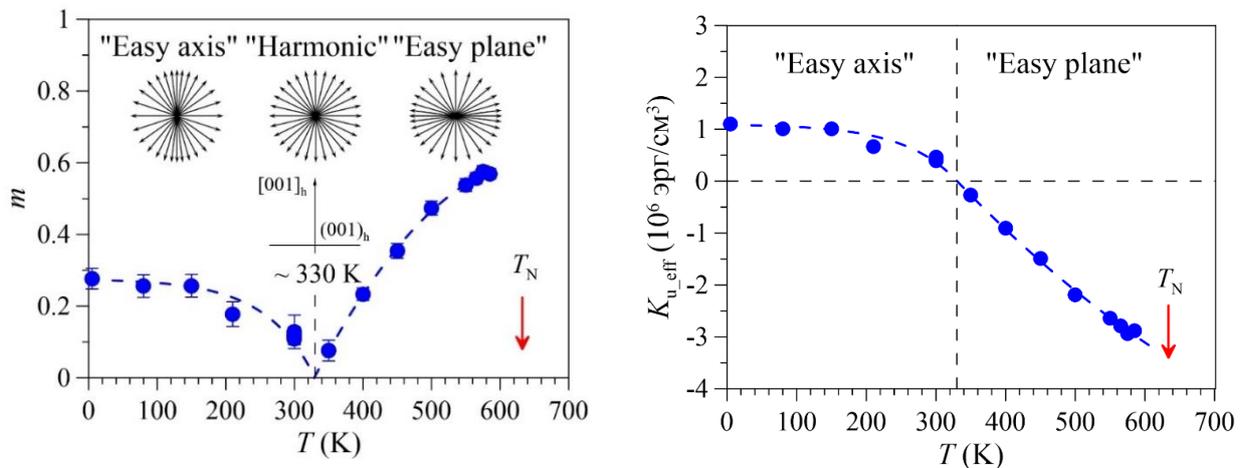


Рис. 2. Зависимость параметра ангармонизма m спиновой волны от температуры и пространственная ориентация спинов атомов Fe (сверхтонких магнитных полей H_n) в различных температурных областях существования ПСМС в мультиферроике BiFeO_3 (слева), а также температурная зависимость эффективной константы магнитной анизотропии, рассчитанной по данным мессбауэровской спектроскопии (справа).

Возможный механизм наблюдаемой смены знака эффективной константы магнитной анизотропии в мультиферроике BiFeO_3 , которая приводит к изменению типа магнитной анизотропии при температуре ~ 330 К, предложен профессором физического факультета Пятаковым А.П. [A15]. Смена знака эффективной константы анизотропии происходит из-за различных температурных зависимостей двух конкурирующих вкладов в эффективную константу магнитной анизотропии разного знака – положительного вклада, свойственного антиферромагнитной системе без учета скоса магнитных подрешеток, и отрицательного вклада от слабого ферромагнетизма, обусловленного взаимодействием Дзялошинского–Мории. При температурах ниже 330 К преобладает первый вклад, а при температурах выше – второй.

П. 4.3.3. посвящен анализу температурных зависимостей изотропного H_{is} и анизотропного H_{an} сверхтонких магнитных полей (см. Рис. 3), значения которых были получены в результате расшифровки спектров в рамках модели ASM.

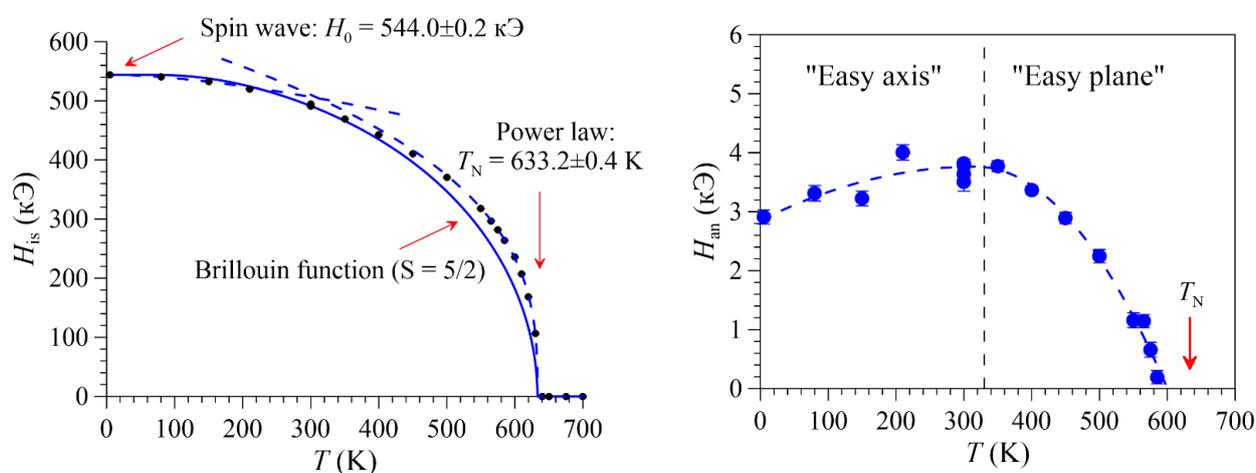


Рис. 3. Температурная зависимость изотропного сверхтонкого магнитного поля H_{is} и результат ее обработки в модели спиновых волн (Spin wave), степенного закона (Power law) и эффективного молекулярного поля – функции Бриллюэна (Brillouin function), а также температурная зависимость анизотропного сверхтонкого магнитного поля H_{an} для ядер ^{57}Fe в BiFeO_3 .

Сверхтонкое магнитное поле H_n в области расположения ядра ^{57}Fe , направление и величина которого зависит от ориентации спина \mathbf{S}_{Fe} (магнитного момента $\boldsymbol{\mu}_{\text{Fe}}$) атома железа относительно оси магнитной анизотропии, совпадающей в BiFeO_3 с локальной осью симметрии, определяется изотропным H_{is} и анизотропным H_{an} сверхтонкими магнитными полями, которые не зависят от ориентации спина \mathbf{S}_{Fe} . Изотропное поле H_{is} обусловлено в основном контактным взаимодействием Ферми с локализованными на ядре s-электронами, поляризованными спином \mathbf{S}_{Fe} , а анизотропное поле H_{an} – магнитным диполь-дипольным взаимодействием с локализованными магнитными моментами атомов и анизотропией магнитного СТВ ядра с электронами ионного остова собственного атома.

Для температурной зависимости изотропного поля $H_{is}(T)$ в рамках степенного закона определен критический индекс (0.339 ± 0.011) и температура Нееля (633.2 ± 0.4 К) (рис. 3 (слева)). Анизотропное поле H_{an} в температурной области магнитной анизотропии типа "легкая ось" при повышении температуры

немного увеличивается (на ~ 0.9 кЭ), достигая максимального значения в ~ 3.8 кЭ, а затем в области магнитной анизотропии типа "легкая плоскость" уменьшается, стремясь к нулю при температуре ~ 600 К (рис. 3 (справа)).

Сравнение величины анизотропного поля H_{an} с результатами расчета дипольного вклада (< 0.2 кЭ) свидетельствуют о сильной анизотропии сверхтонких магнитных взаимодействий, обусловленной анизотропным СТВ ядра ^{57}Fe с электронной оболочкой собственного атома в BiFeO_3 .

В п. 4.3.4 представлены температурные зависимости сдвига δ и квадрупольного смещения компонент мессбауэровского спектра ε_{lat} , полученные в результате модельной расшифровки спектров (см. Рис. 4).

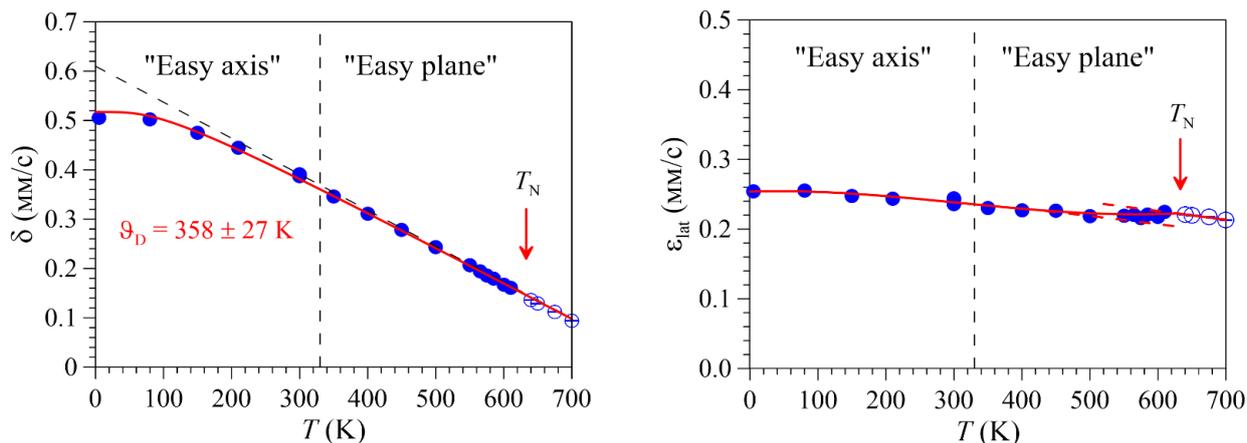


Рис. 4. Температурная зависимость сдвига мессбауэровского спектра δ и результат ее обработки в дебаевском приближении колебательного спектра атомов Fe в BiFeO_3 , а также температурная зависимость квадрупольного смещения компонент мессбауэровского спектра ε_{lat} , вызванного ГЭП, создаваемым распределением зарядов в решетке BiFeO_3 .

В рамках однопараметрического описания колебательного спектра атомов Fe по температурной зависимости сдвига мессбауэровского спектра $\delta(T)$ определена эффективная температура Дебая (358 ± 27 К), которая оказалась в хорошем согласии с имеющимися литературными данными. Квадрупольное смещение оказалось положительным и достаточно большим (~ 0.25 мм/с), что обусловлено ромбоэдрически искаженной структурой перовскита и электрически поляризованными ионами кислорода и висмута в BiFeO_3 . С увеличением температуры происходит ожидаемое уменьшение квадрупольного смещения ε_{lat} как в магнитоупорядоченной, так и в парамагнитной областях температур, вызванное температурным расширением кристалликов поликристаллического образца. При приближении к температуре Нееля T_N наблюдается небольшое (на ~ 0.02 мм/с) аномальное увеличение квадрупольного смещения ε_{lat} , вызванное магнитным фазовым переходом ПСМС \rightarrow парамагнитное состояние.

В разделе 4.4 сформулированы краткие итоги четвертой главы.

В конце диссертации, в приложении, приводятся формулы огибающих, варьируемые параметры и математические выражения для моделей всех предоставленных в программе SpectrRelax парциальных спектров.

Основные результаты и выводы

С целью повышения эффективности решения научных и прикладных задач с помощью методов мессбауэровской спектроскопии создана программа SpectrRelax для обработки и анализа мессбауэровских спектров поглощения, рассеяния и конверсионных электронов со сложной сверхтонкой магнитной и электрической структурой для случая изотопов с переходами $1/2 \leftrightarrow 3/2$. Отличительные особенности программы SpectrRelax:

- реализация основных методов обработки и анализа спектров с возможностью их комплексного применения;
- многообразие реализованных статических и релаксационных моделей, а также возможность создания новых пользовательских моделей парциальных спектров;
- использование априорной информации и варьирование в широких пределах модельных представлений об объекте исследования;
- задание в виде явных функций произвольных связей между варьируемыми параметрами и ограничений областей их взаимного изменения;
- вычисление и оценка ошибок произвольных математических выражений параметров моделей с использованием мировых и ядерных констант, арифметических операций и элементарных функций;
- вычисление и отображение стандартных отклонений статистических ошибок и матрицы коэффициентов парных корреляций варьируемых параметров, а также ортонормированного базиса и сингулярных значений из процедуры сингулярного разложения (SVD);
- возможность обработки и анализа спектроскопической информации не мессбауэровской природы.

На конкретных примерах обработки и анализа мессбауэровских спектров со сложной сверхтонкой структурой, а также спектров не мессбауэровской природы, продемонстрирована эффективность реализованных в программе SpectrRelax математических методов, методов обработки и анализа спектров, а также моделей парциальных спектров.

Впервые методами мессбауэровской спектроскопии проведены детальные исследования пространственной спин-модулированной структуры (ПСМС) и сверхтонких взаимодействий (СТВ) ядер ^{57}Fe в мультиферроике BiFeO_3 в рамках модели ангармонической спиновой модуляции (ASM) в широком диапазоне температур, включающем температуру магнитного фазового перехода. В результате проведенных исследований получены следующие основные результаты.

1. Установлено, что с повышением температуры при ~ 330 К происходит переход от магнитной анизотропии типа "легкая ось" к магнитной анизотропии типа "легкая плоскость".
2. Во всей температурной области существования ПСМС определен параметр ангармонизма спиновой волны, на основе которого рассчитана температурная зависимость константы магнитной анизотропии.
3. Определены температурные зависимости изотропного и анизотропного сверхтонких магнитных полей в области расположения ядер ^{57}Fe ; полученные

значения анизотропного поля свидетельствуют о сильной анизотропии сверхтонких магнитных взаимодействий, обусловленной анизотропным СТВ ядра ^{57}Fe с электронной оболочкой собственного атома.

На примере мультиферроика ViFeO_3 показано, что:

– методом мессбауэровской спектроскопии можно определить параметр ангармонизма ПСМС с не меньшей точностью, чем методом ядерного магнитного резонанса, обладающего большим разрешением;

– метод мессбауэровской спектроскопии, обладая чувствительностью к сверхтонкому электрическому квадрупольному взаимодействию ядра в возбужденном состоянии, позволяет получить дополнительную информацию об особенностях ПСМС мультиферроиков.

Список литературы

1. Kuzmann E., Nagy S., Vértes A. Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. – 2003. – Т. 75. – №. 6. – С. 801-858.

2. Murad E., Cashion J. *Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and Their Industrial Utilization*, Kluwer Academic (2004). 418 pp. ISBN: 978-1-4419-9040-2.

3. Sharma V.K., Klingelhofer G., Nishida T., eds. *Mossbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, Industry, and Nanotechnology*, Wiley-VCH Verlag (2013). ISBN 978-1-118-05724-7.

4. Sorescu M. *Recent applications of the Mössbauer effect*. – Dorrance Publishing, 2020. ISBN 978-1-6461-0602-8.

5. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. – Алматы, ИЯФ НЯЦ РК, 2000. – 431 с.

6. Русаков В.С. Основы мессбауэровской спектроскопии. Учебное пособие. – М.: Физический факультет МГУ. 2011. 292 с.

7. Rancourt D.G. Accurate site populations from Mossbauer spectroscopy. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B44 (1989) 199-210.

8. Savitzky A., Golay M.J.E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedure. // *Analytical Chemistry*, Vol. 36, No. 8, 1964.

9. Anderson P.W. A Mathematical Model for the Narrowing of Spectral Lines by Exchange or Motion. // *J. phys. Soc. Japan*. 9, 316 (1954).

10. Sack R.A. A contribution to the theory of the exchange narrowing of spectral lines, *Molecular Physics*. // *An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*. 1:2, 163-167 (1958).

11. Jones D.H., Srivastava K.K.P. Many-state relaxation model for the Mossbauer spectra of superparamagnets. // *Phys. Rev. B*. 34, N10, 7542-7548 (1986).

12. Dattagupta S., Blume M. Stochastic theory of line shape. I. Nonsecular effects in the strong-collision model. // *Phys. Rev. B*. 10, N11, 4540-4550 (1974).

13. Cieslak J., Dubiel S.M. Harmonic analysis of Mössbauer spectra. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 95 (1995) 131-140.

14. Olariu A., Bonville P, Rullier-Albenque F., Colson D. and Forget A. Incommensurate spin density wave versus local magnetic inhomogeneities in

Ba(Fe_{1-x}Ni_x)₂As₂: a ⁵⁷Fe Mössbauer spectral study. // *New Journal of Physics* **14** (2012) 053044 (14pp)

15. Mohammed A. Albedah, Zbigniew M. Stadnik, Olha Fedoryk, Ya-Bin Liu, Guang-Han Cao. Magnetic properties of EuFeAs₂ and the 14 K superconductor EuFe_{0.97}Ni_{0.03}As₂. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **503** (2020) 166603.

16 Sosnowska I., Zvezdin A.K. Origin of the long period magnetic ordering in BiFeO₃. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **140-144** (1995) 167-168.

17. Tehranchi M.-M., Kubrakov N. F. and Zvezdin A.K. Spin-flop and incommensurate structures in magnetic ferroelectrics. // *Ferroelectrics*. 1997, Vol. 204, pp. 181- 188.

18. Tomala K., Sanchez J.P., Vulliet P., Canfield P.C., Drzazga Z. and Winiarska A. Squared-spin-modulated versus spiral-like magnetic structures in GdNi₂B₂C: A ¹⁵⁵Gd Mossbauer-effect investigation. // *Physical Review B* Volume 58, Number 13 (1998) 8534.

19. Иерузалымски Р. Программирование на языке Lua. – Москва, ДМК Пресс, 2014. 382 с.

20. More, J.J. Levenberg-Marquardt algorithm: implementation and theory. United States: N. p., 1977. Web.

21. Piponi D. Automatic Differentiation, C++ Templates and Photogrammetry. // *The Journal of Graphics Tools*, 2004.

22. Залесский А.В., Звездин А.К., Фролов А.А., Буш А.А. Пространственно-модулированная магнитная структура в BiFeO₃ по результатам исследования спектров ЯМР на ядрах ⁵⁷Fe. // *Письма в ЖЭТФ* (2000), том 71, вып.11, стр.682 – 686.

23. Ramazanoglu M., Ratcliff II W., Choi Y.J., Lee S., Cheong S.-W. and Kiryukhin V. Temperature-dependent properties of the magnetic order in single-crystal BiFeO₃. // *Physical Review B* **83**, 174434 (2011).

24. Moreau J.M., Michel C., Gerson R. and James W.J. Ferroelectric BiFeO₃ X-ray and neutron diffraction study. // *J. Phys. Chem. Solids* 1971. Vol. 32, pp. 1315-1320.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI:

A1. Мацнев М.Е. Диагностика пространственной спин-модулированной структуры методами ядерного магнитного резонанса и мессбауэровской спектроскопии. / Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С., Мацнев М.Е., Губайдулина Т.В. // *Письма в ЖЭТФ*. – 2014. – Т. 100. № 7. – С. 518-524.

Matsnev M.E. Diagnostics of a Spatial SpinModulated Structure Using Nuclear Magnetic Resonance and Mössbauer Spectroscopy. / Rusakov V.S., Pokatilov V.S., Sigov A.S., Matsnev M.E., Gubaidulina T.V. // *JETP Letters*. – 2014. – Vol. 100. No. 7. – P. 463-469. SJR=0.389 (Scopus), вклад автора – 0.3.

A2. Matsnev M. ⁵⁷Fe Mössbauer study of Li_xFe_{1-y}Co_yPO₄ (y = 0, 0.1, 0.2) as cathode materials for Li-ion batteries. / Rusakov V., Yaroslavtsev S., Matsnev M.,

Kulova T., Skundin A., Novikova S., Yaroslavtsev A. // *Hyperfine Interactions*. – 2014. – Vol. 226. – P. 791-796. SJR=0.331 (Scopus), вклад автора – 0.1.

A3. Matsnev M.E. Mössbauer and magnetic studies of nanocomposites containing iron oxides and humic acids. / Chistyakova N.I., Shapkin A.A, Gubaidulina T.V., Matsnev M.E., Sirazhdinov R.R., Rusakov V.S. // *Hyperfine Interactions*. – 2014. – Vol. 226. – P. 153-159. SJR=0.331 (Scopus), вклад автора – 0.1.

A4. Мацнев М.Е. Температурные исследования пространственной спин-модулированной структуры мультиферроика BiFeO_3 методами мессбауэровской спектроскопии. / Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С., Мацнев М.Е., Губайдулина Т.В. // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2015. – Т. 79. № 6. – С. 771-774.

Matsnev M.E. Temperature Investigations of the Spatial Spin_Modulated Structure of Multiferroic BiFeO_3 by Means of Mössbauer Spectroscopy. / Rusakov V.S., Pokatilov V.S., Sigov A.S., Matsnev M.E., Gubaidulina T.V. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*. – 2015. – Vol. 79. No. 6. – P. 708-711. SJR=0.211 (Scopus), вклад автора – 0.3.

A5. Мацнев М.Е. Исследование магнитной структуры мультиферроика BiFeO_3 методом мессбауэровской спектроскопии. / Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С., Мацнев М.Е., Пятаков А.П. // *Доклады Академии наук*. – 2018. – Т. 480. № 6. – С. 657-660.

Matsnev M.E. Analysis of the Magnetic Structure of the BiFeO_3 Multiferroic by Mössbauer Spectroscopy. / Rusakov V.S., Pokatilov V.S., Sigov A.S., Matsnev M.E., Pyatakov A.P. // *Doklady Physics*. – 2018. – Vol. 63. No. 6. – P. 223-226. SJR=0.28 (Scopus), вклад автора – 0.3.

A6. Мацнев М.Е. Сверхтонкие магнитные поля на ядрах ^{57}Fe в интерметаллической системе $\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Fe}_2$. / Русаков В.С., Покатилов В.С., Губайдулина Т.В., Мацнев М.Е. // *Физика металлов и металловедение*. – 2019. – Т. 120. Вып. 4. – С. 366-371.

Matsnev M.E. Hyperfine Magnetic Fields at the Nuclei of ^{57}Fe in the Intermetallic System $\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Fe}_2$. / Rusakov V.S., Pokatilov V.S., Gubaidulina T.V., Matsnev M.E. // *Physics of Metals and Metallography*. – 2019. – Vol. 120. No. 4. – P. 339-344. SJR=0.35 (Scopus), вклад автора – 0.3.

A7. Мацнев М.Е. Температурные изменения магнитной структуры мультиферроика $\text{BiFe}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}\text{O}_3$. / Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С., Белик А.А., Мацнев М.Е. // *Физика твердого тела*. – 2019. – Т. 61. Вып. 6. – С. 1107-1113.

Matsnev M.E. Changes in the Magnetic Structure of Multiferroic $\text{BiFe}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}\text{O}_3$ with Temperature. / Rusakov V.S., Pokatilov V.S., Sigov A.S., Belik A.A., Matsnev M.E. // *Physics of the Solid State*. – 2019. – Vol. 61. No. 6. – P. 1030-1036. SJR=0.23 (Scopus), вклад автора – 0.2.

A8. Matsnev M.E. The effect of temperature on parameters of hyperfine interactions and spatial spin-modulated structure in multiferroic BiFeO_3 . / Rusakov V.S., Pokatilov V.S., Sigov A.S., Matsnev M.E., Gapochka A.M., Pyatakov A.P. // *Ferroelectrics*. – 2020. – Vol. 569. No. 1. – P. 286-294. SJR=0.23 (Scopus), вклад автора – 0.3.

A9. Matsnev M. Galfenol/polyurethane magnetoactive composites study by small angle scattering of resonant synchrotron radiation. / Zholudev S., Kiseleva T., Chumakov A., Levin E., Rusakov V., Matsnev M., Bessas D., Novakova A. // *Hyperfine Interactions*. – 2021. – Vol. 242. – P. 43(1-12). SJR=0.331 (Scopus), вклад автора – 0.1.

A10. Мацнев М.Е. Создание сложных многокомпонентных моделей мессбауэровских спектров на примере исследования сверхтонких взаимодействий в квазибинарных сплавах со структурой фаз Лавеса. / Мацнев М.Е., Русаков В.С. // *Физика металлов и металловедение*. – 2023. – Т. 124. №3. – С. 292-297.

Matsnev M.E. The Creation of Complex Multi-Component Models of Mössbauer Spectra Based on the Example of a Study of Hyperfine Interactions in Quasi-Binary Alloys with the Laves Phase Structure. / Matsnev M.E., Rusakov V.S. // *Physics of Metals and Metallography*. – 2023. – Vol. 124. No. 3. – P. 279-284. SJR=0.35 (Scopus), вклад автора – 0.6.

Иные публикации в рецензируемых научных журналах:

A11. Matsnev M. ^{57}Fe Mössbauer Study of Spatial Spin-Modulated Structure in BiFeO_3 . / Rusakov V., Pokatilov V., Sigov A., Matsnev M. and Gubaidulina T. // *Journal of Materials Science and Engineering B*. – 2014. – Vo. 4 (10). – P. 302-309. ISSN: 2161-6221. Вклад автора – 0.3.

Статьи в сборниках, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI:

A12. Matsnev M.E. SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting. / Matsnev M.E., Rusakov V.S. // *AIP Conference Proceedings*. – 2012. – Vol. 1489. – P. 178-185. SJR=0.16 (Scopus), вклад автора – 0.6.

A13. Matsnev M.E. Study of spatial spin-modulated structures by Mössbauer spectroscopy using SpectrRelax. / Matsnev M.E., Rusakov V.S. // *AIP Conference Proceedings*. – 2014. – Vol. 1622. – P. 40-49. SJR=0.16 (Scopus), вклад автора – 0.6.

A14. Matsnev M. Mössbauer investigations of hyperfine interactions features of ^{57}Fe nuclei in BiFeO_3 ferrite. / Sobolev A., Presniakov I., Rusakov V., Belik A., Matsnev M., Gorchakov D. // *AIP Conference Proceedings*. – 2014. – Vol. 1622. – P. 104-108. SJR=0.16 (Scopus), вклад автора – 0.3.

A15. Matsnev M.E. Temperature Mössbauer study of the spatial spin-modulated structure in the multiferroic BiFeO_3 . / Rusakov V.S., Pokatilov V.S., Sigov A.S., Matsnev M.E., Pyatakov A.P. // *EPJ Web of Conferences*. – 2018. – Vol. 185. – 07010. SJR=0.184 (Scopus), вклад автора – 0.3.

Государственная регистрация программы:

Б1. Мацнев М.Е., Русаков В.С. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ (SpectrRelax) № 2023664369 от 4 июля 2023 г. Бюл. № 7. <https://fips.ru/EGD/c80ff56b-96ba-4f25-bae0-c44d12eaa639>.