



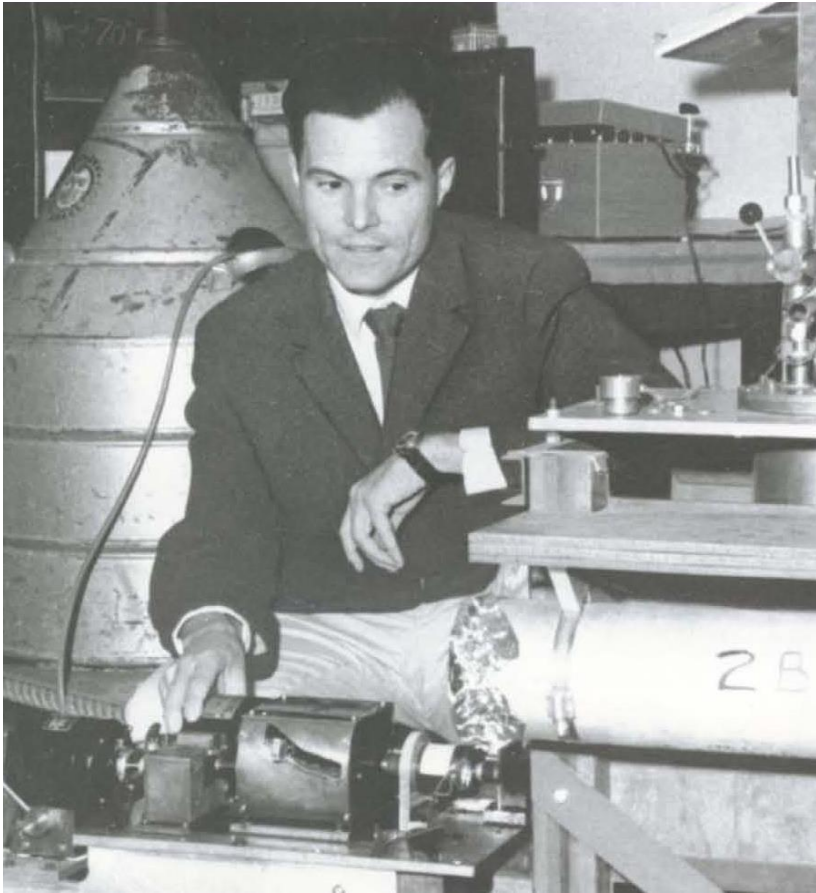
Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова
Физический факультет

АКТУАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДАМИ МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Русаков Вячеслав Серафимович

Москва – 2025

Открытие эффекта Мессбауэра



Рудольф Людвиг Мёссбауэр

(31.01.1929-14.09.2011)

Немецкий физик-экспериментатор, специалист в области физики атомного ядра и элементарных частиц.

На момент открытия эффекта в 1958 г. Рудольф Мессбауэр в 29 лет стипендиат-исследователь Мюнхенского технического университета, получивший доктора философии (PhD) в 1958 г.

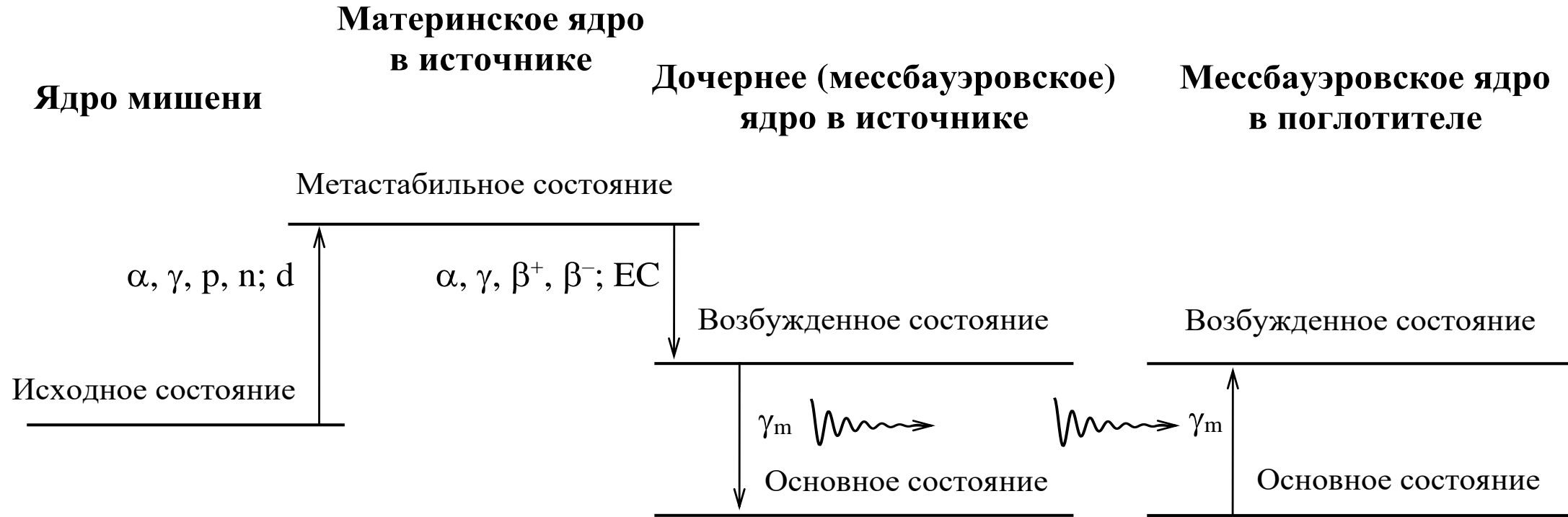
Первый мессбауэровский спектр получен им в 1959 г.

**Нобелевская премия по физике
(1961 г.)**

**«За исследования резонансного поглощения
гамма-излучения и открытие в связи с этим эффекта,
носящего его имя»**

Эффект Мессбауэра – это явление резонансного испускания, поглощения или рассеяния гамма-квантов ядрами в твердом теле без потери энергии на отдачу.

Общая схема ядерных превращений в эффекте Мессбауэра



Ядра мишени (изготовление источников – Обнинск, Санкт-Петербург):

α, γ, p, n – облучение α -частицами, γ -квантами, протонами p или нейтронами n ;
 d – (disintegrate) деление ядра.

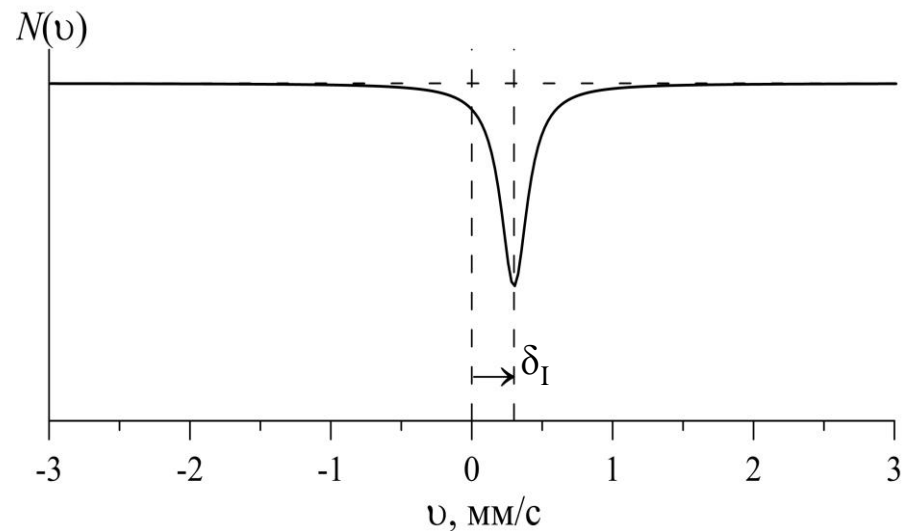
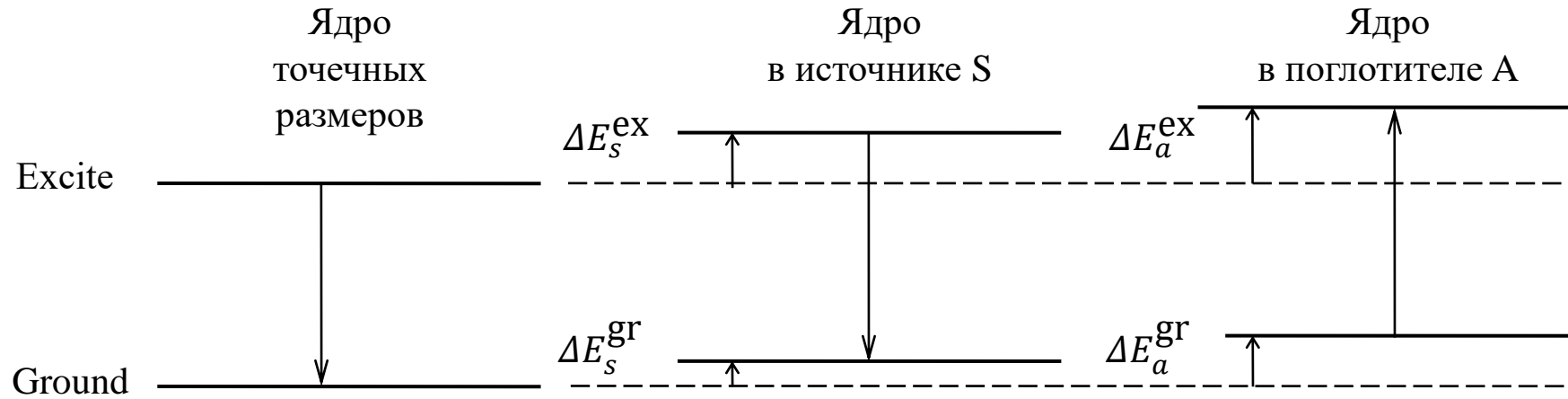
Материнские ядра:

$\alpha, \gamma, \beta^+, \beta^-$ – самопроизвольное испускание α -частиц, γ -квантов, позитронов β^+ или электронов β^- ;
 EC – (electron capture) электронный захват.

$${}^{57}\text{Fe}: E_0 \cong 14.4 \text{ кэВ}, \Gamma_\tau \cong 5 \cdot 10^{-9} \text{ эВ}, \frac{\Gamma_\tau}{E_0} \cong \frac{5 \cdot 10^{-9}}{14.4 \cdot 10^3} \sim \mathbf{3 \cdot 10^{-13} !!!}$$

Сверхтонкая структура ядерных уровней и мессбауэровский спектр

Электрическое монополярное взаимодействие и сдвиг мессбауэровского спектра



Изомерный сдвиг мессбауэровского спектра

$$\delta_I = \frac{c}{E_0} \cdot \frac{2}{3} \pi Z e^2 (\langle r_{ex}^2 \rangle - \langle r_{gr}^2 \rangle) (|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2)$$

Феноменологические соотношения

Для ^{57}Fe относительно $\alpha\text{-Fe}$ при T_R :

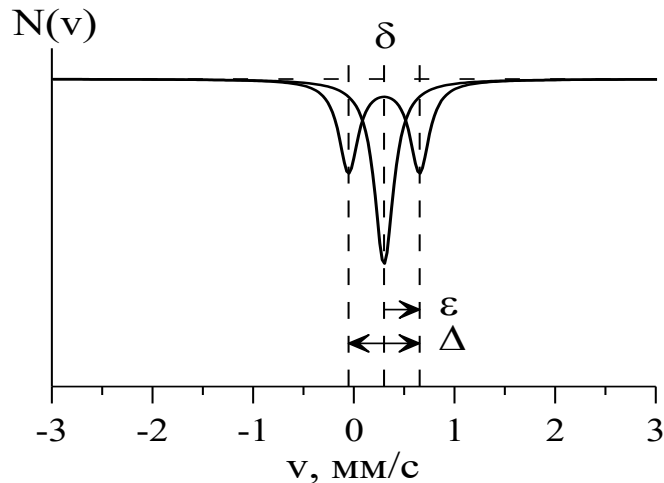
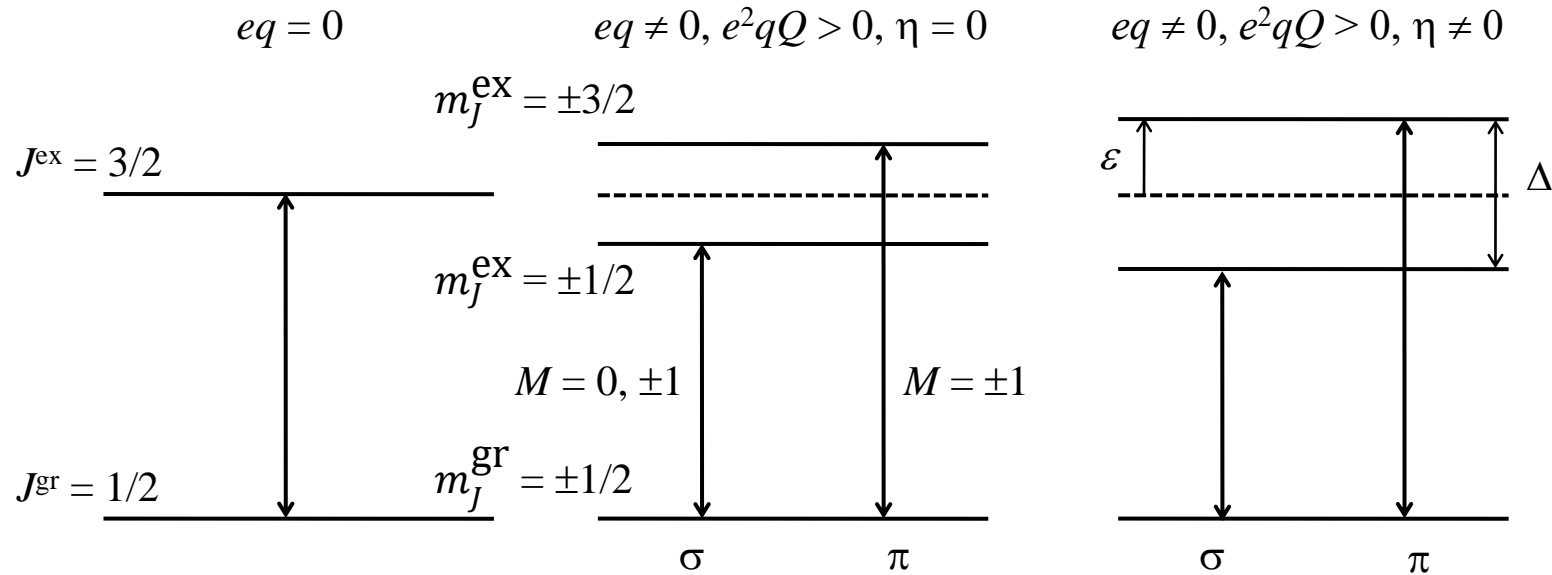
$$\delta(^{57}\text{Fe}) = 0.685 + 0.688(n_{3d} - 5) - 1.987n_{4s} \text{ (мм/с)}.$$

Для ^{119}Sn относительно BaSnO_3 при T_R :

$$\delta(^{119}\text{Sn}) = -0.433 + 3.01n_{5s} - 0.17 \cdot n_{5s}n_{5p} - 0.20n_{5s}^2 \text{ (мм/с)}.$$

Сверхтонкая структура ядерных уровней и мессбауэровский спектр

Электрическое квадрупольное взаимодействие и квадрупольное смещение резонансных линий в спектре

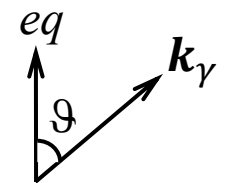


Квадрупольное смещение резонансных линий в спектре

$$\varepsilon = \frac{c}{E_0} \cdot \frac{e^2qQ}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$I_{\pi}(\vartheta) \equiv I_{\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2}(\vartheta) = b(1 + \cos^2 \vartheta),$$

$$I_{\sigma}(\vartheta) \equiv I_{\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2}(\vartheta) = b\left(\frac{5}{3} - \cos^2 \vartheta\right), \quad b - \text{const.}$$

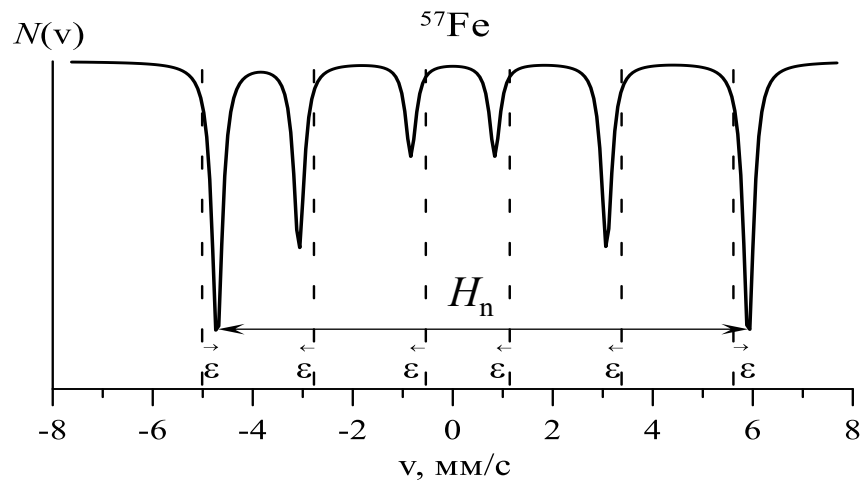
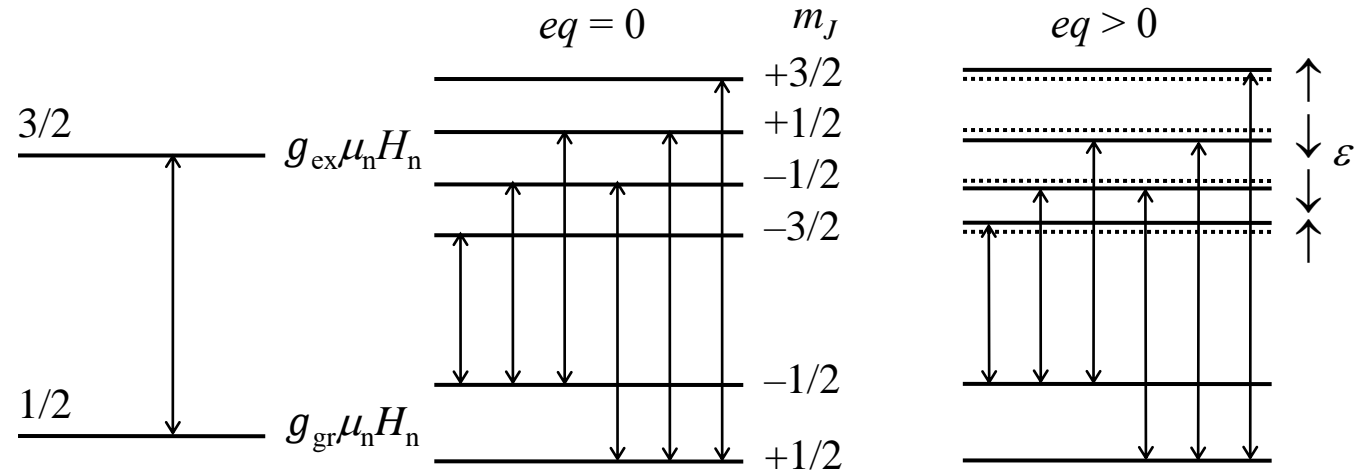


Сверхтонкая структура ядерных уровней и мессбауэровский спектр

Магнитное дипольное и комбинированное взаимодействия

^{57}Fe

$(g_{\text{ex}} < 0, g_{\text{gr}} > 0, Q_{\text{gr}} = 0, Q_{\text{ex}} > 0)$



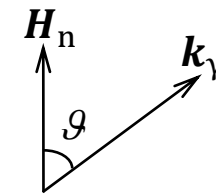
$$H_n = H_{\text{микро}} + H_{\text{макро}} = \underbrace{H_{\text{Fermi}} + H_L + H_S + H_{\text{ce}}}_{\text{микроскопич. вклады}} + \underbrace{H_{\text{dip}} + \overbrace{H_{\text{Lor}} + H_{\text{dem}} + H_0}^{\text{локальное поле}}}_{\text{макроскопич. вклады}}$$

$$H_{\text{Fermi}} = -k\mu_{\text{Fe}}$$

$$I_{\pm\frac{3}{2} \rightarrow \pm\frac{1}{2}}(\vartheta) : I_{\pm\frac{1}{2} \rightarrow \pm\frac{1}{2}}(\vartheta) : I_{\pm\frac{1}{2} \rightarrow \mp\frac{1}{2}}(\vartheta) =$$

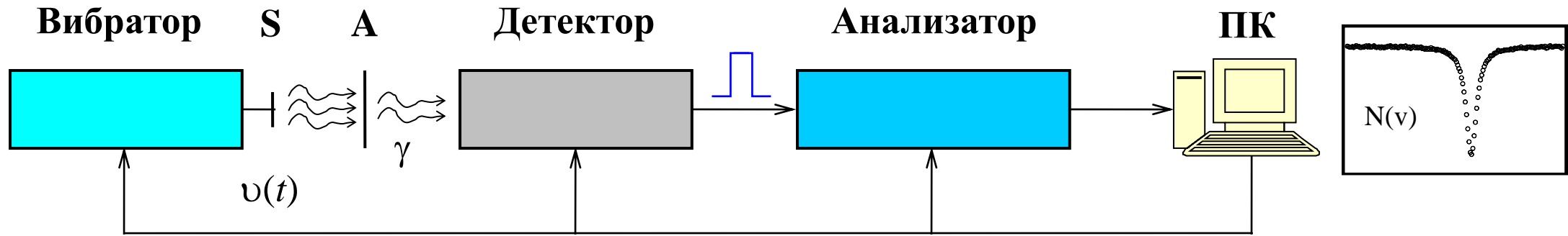
$$= I_{1,6}(\vartheta) : I_{2,5}(\vartheta) : I_{3,4}(\vartheta) =$$

$$= 3(1 + \cos^2 \vartheta) : 4(1 - \cos^2 \vartheta) : (1 + \cos^2 \vartheta).$$



$$\epsilon = \frac{e^2 q Q}{4} \cdot \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2}$$

Схема проведения эксперимента. Мессбауэровский спектрометр



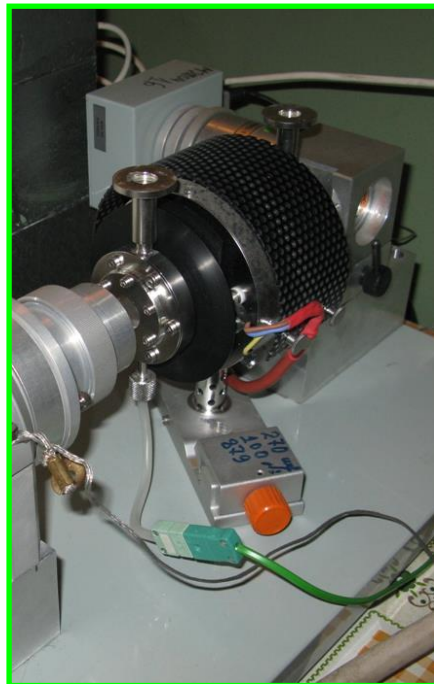
Основные составляющие мессбауэровского спектрометра и их функциональные особенности:

- **вибратор** – задание доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя (электродинамический вибратор);
- **источник S** – получение безотдачных γ -квантов мессбауэровского перехода;
- **поглотитель A** – реализация ядерного резонансного поглощения;
- **детектор** – регистрация γ -квантов мессбауэровского перехода (актов резонансного поглощения) и формирование электрических импульсов;
- **анализатор** – дискриминация, сортировка и накопление электрических импульсов;
- **ПК** – сбор информации и управление электронными блоками спектрометра (вибратор: $v(t)$; детектор: $U_{\text{ФЭУ}}$, $K_{\text{ус}}$; анализатор: окно дискриминации – верхний и нижний пороги дискриминатора, число каналов n).

Оборудование для мессбауэровских исследований



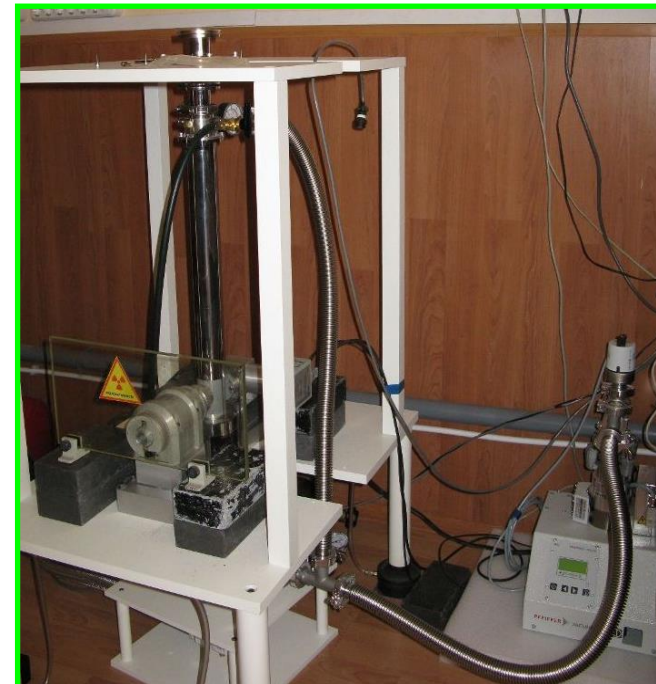
Экспрессные
мессбауэровские
спектрометры
MS1104Em и MS2020



Вакуумная печь
MBF-1100
(300 - 1100 K)

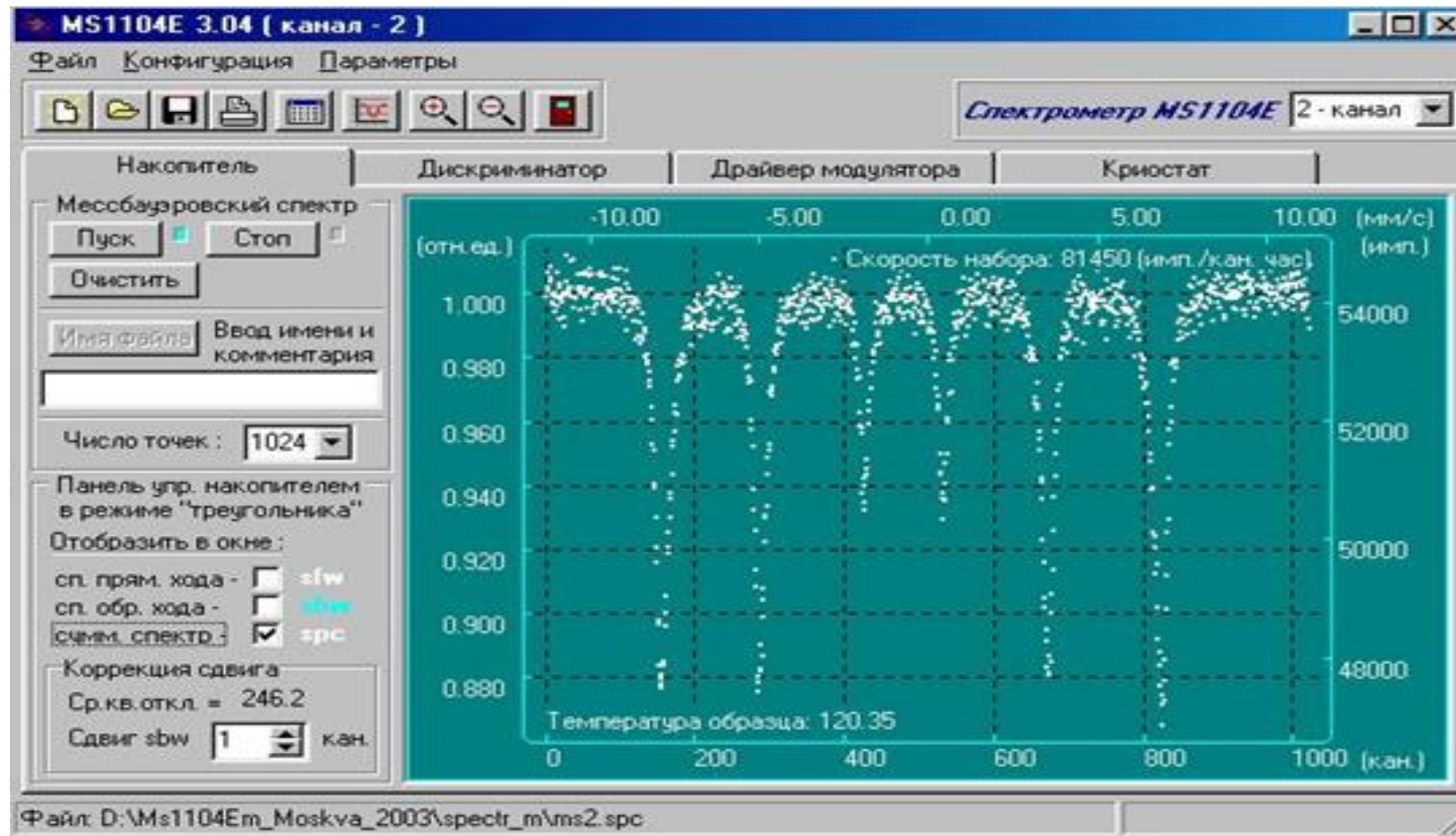


Азотный криостат
ВНИИ ФТРИ
(78 - 360 K)



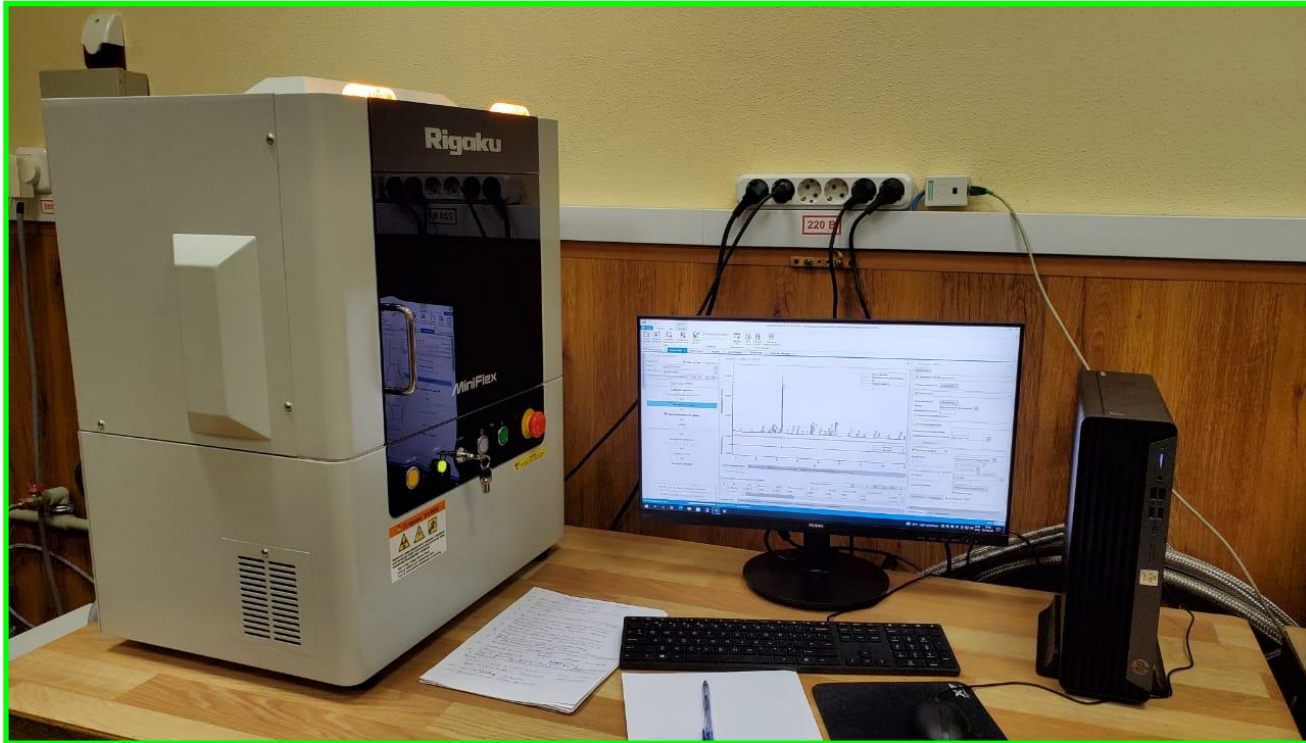
Гелиевый криостат
замкнутого цикла
SHI-850-5 (4.5 - 500 K)

Экспериментальный мессбауэровский спектр

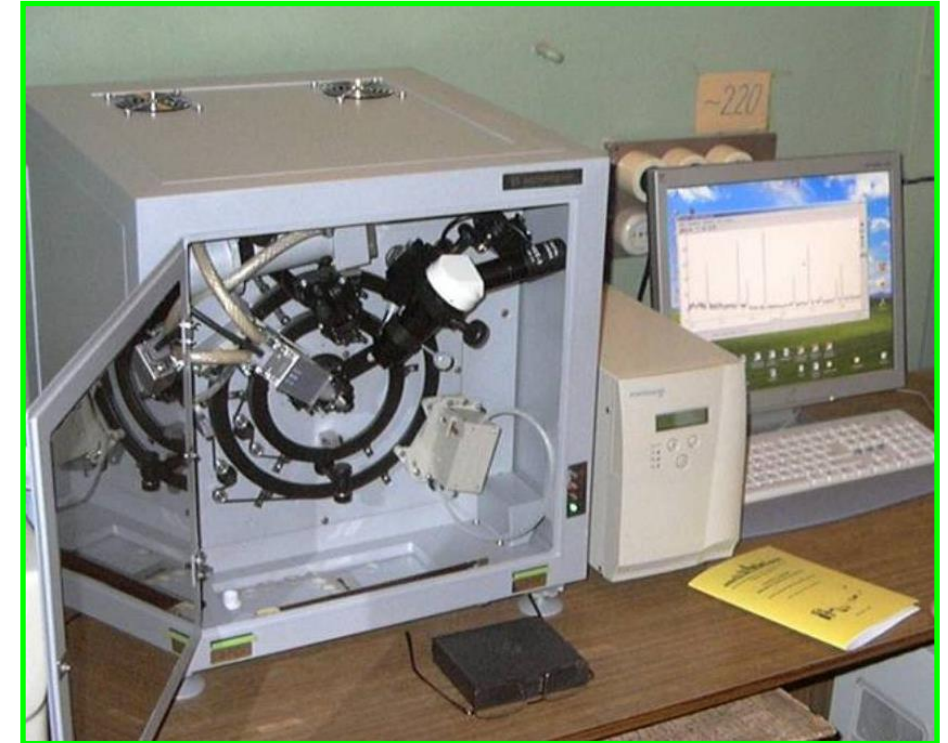


Мессбауэровский спектр в окне накопителя спектрометра MS-1104Em.

Оборудование для рентгеновского дифракционного анализа



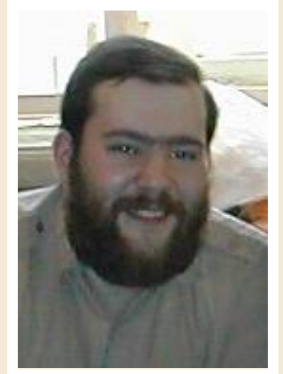
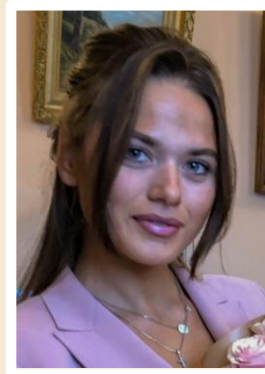
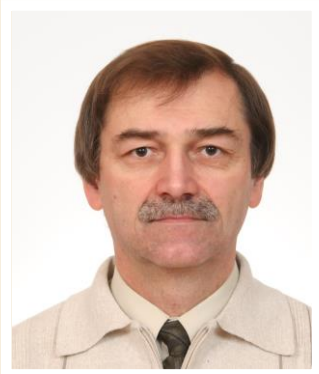
Рентгеновский дифрактометр
MiniFlex 600
с нагревательной платформой
(300 - 770 К)



Рентгеновский дифрактометр
СУР-01 «Реном»
со встроенным рентгено-
флуоресцентным спектрометром

Научно-исследовательская работа (АААА-А20-120103090035-6): "Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем"

Состав научной группы



профессор, доктор физ.-мат. наук **Русаков Вячеслав Серафимович**,
доцент, кандидат физ.-мат. наук **Чистякова Наталия Игоревна**,
доцент, кандидат физ.-мат. наук **Губайдулина Татьяна Валиевна**,
ассистент, кандидат физ.-мат. наук **Лукьянова Елена Николаевна**,
ассистент, кандидат физ.-мат. наук **Комлева Диана Игоревна**,
научный сотрудник, кандидат физ.-мат. наук **Гапочка Алексей Михайлович**,
инженер 2-ой категории, кандидат физ.-мат. наук **Мацнев Михаил Евгеньевич**,
а также студенты разных курсов.

Методы, объекты и задачи наших исследований

Методы:

Мёссбауэровская спектроскопия и рентгеновская дифрактометрия с привлечением магнитных измерений, электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, электронного парамагнитного резонанса и комбинационного рассеяния света.

Объекты исследований (ЛНС):

- железосодержащие мультиферроики с пространственной спин-модулированной структурой;
- замещенные фазы Лавеса $\text{Sm}_{0.2}(\text{R}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) со структурой C15;
- наводороженные замещенные фазы Лавеса $\text{TiZr}(\text{MFe})_2\text{H}_x$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$) со структурой C14;
- замещенные ферриты лантана: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$) до и после термических вакуумных отжигов;
- наночастицы оксидов железа с покрытием и без покрытия до и после термических отжигов;
- нанокристаллические пленки Fe-Zr и Fe-Zr-N;
- продукты бактериального синтеза минералов железа и другие железосодержащие системы.

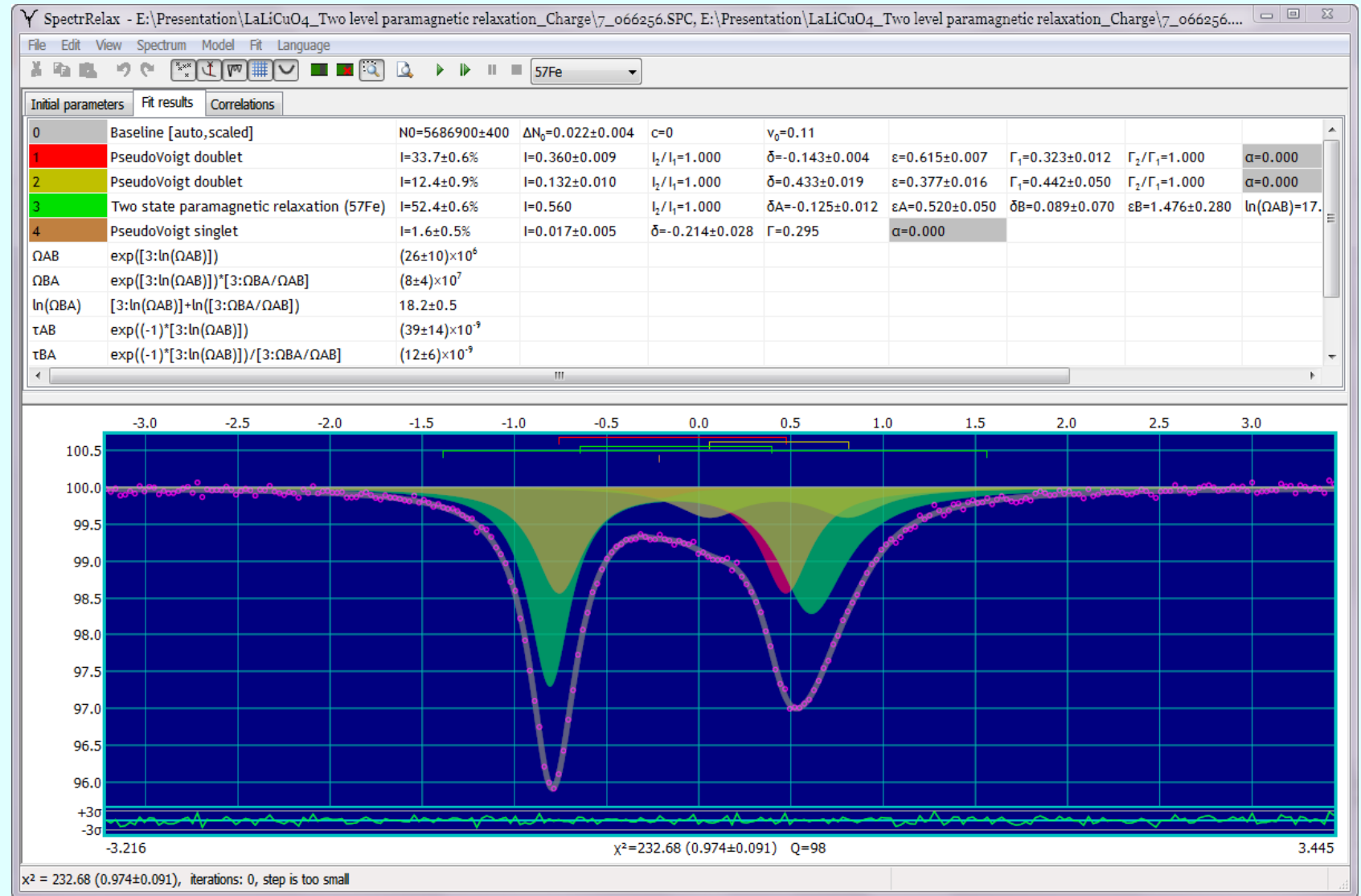
Задачи исследований:

- определение структурного, зарядового и спинового состояний мессбауэровских атомов;
- исследование механизмов сверхтонких взаимодействий;
- изучение особенностей локальных атомной, кристаллической, магнитной и электронной структур;
- исследование процессов образования минералов в результате жизнедеятельности бактерий;
- исследование структурных и магнитных фазовых переходов;

Мессбауэровские спектры ЛНС обладают сложной сверхтонкой магнитной и электрической структурой. Возникает необходимость создания программного инструмента для обработки и анализа спектров.

Программа SpectrRelax

Оригинальная программа для обработки и анализа мессбауэровских спектров SpectrRelax



35 экземпляров программы используются в 21 лаборатории, в том числе в 4 лабораториях за рубежом.

SpectrRelax

Отличительные особенности программы **SpectrRelax**

1. Реализация основных методов обработки и анализа спектров с возможностью их комплексного применения (безмодельная обработка, повышение разрешения, подавление шума, модельная расшифровка, восстановление распределений параметров спектра).
2. Многообразие встроенных (базовых) моделей парциальных спектров (модель «Spectrum», модели одиночных резонансных линий, квадрупольных дублетов и зеемановских секстетов, модели комбинированного сверхтонкого взаимодействия, релаксационные модели, модели пространственно-модулированных структур).
3. Возможность создания новых пользовательских моделей парциальных спектров с использованием базовых моделей без изменения текста программы.
4. Вычисление и оценка ошибок произвольных математических выражений параметров моделей с использованием мировых и ядерных констант, арифметических операций и элементарных функций.
5. Задание в виде явных функций произвольных связей между варьируемыми параметрами и ограничений областей их взаимного изменения.
6. Вычисление и отображение матрицы коэффициентов парных корреляций варьируемых параметров, а также ортонормированного базиса и сингулярных значений из процедуры сингулярного разложения (SVD).
7. Возможность обработки и анализа спектроскопической информации не мессбауэровской природы.

Мультиферроики

Мультиферроики (сегнетомагнетики) – материалы, в которых сосуществуют магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения.

Мультиферроики I рода – мультиферроики, в которых магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения **связаны слабо**, они возникают независимо друг от друга ($T_C > T_N$).

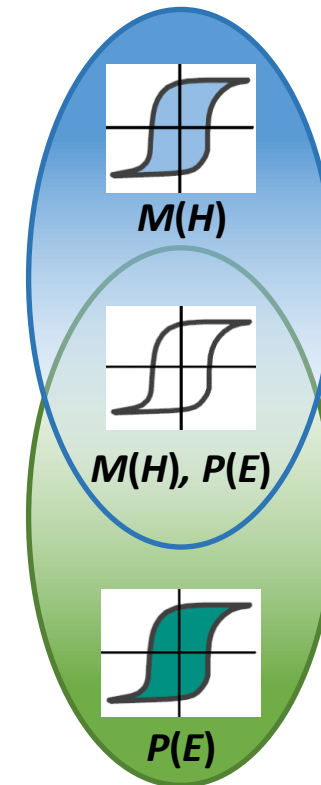
Мультиферроики II рода – мультиферроики, в которых существует **сильная связь** между двумя типами упорядочений, сегнетоэлектрическое упорядочение является следствием существования магнитного упорядочения ($T_C \leq T_N$).

Мультиферроики – удобные модельные объекты для изучения механизмов реализации и взаимосвязи магнитоупорядоченного и сегнетоэлектрического состояний.

Объекты исследования:

- Мультиферроики I рода – $\text{BiFe}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$ ($T = \text{Co, Cr, Mn, Ni, Cu, Sc; } x = 0 - 0.2$);
- Мультиферроики II рода – AgFeO_2 и CuCrO_2 .

Ферромагнетик
(антиферромагнетик)



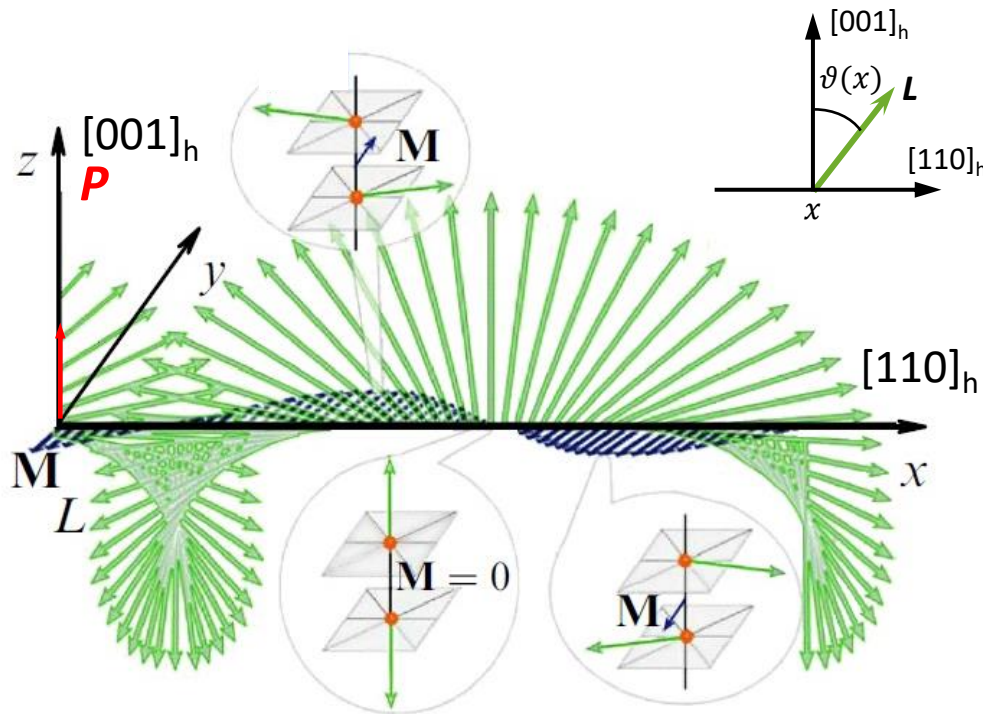
Сегнетоэлектрик

Кристаллическая и магнитная структура BiFeO_3

Феррит висмута BiFeO_3 – мультиферроик первого рода, обладающий ферро-электрическими ($T_C \cong 1100 \text{ K}$) и антиферромагнитными ($T_N \cong 640 \text{ K}$) свойствами

$\mathbf{M} = \mu_{\text{Fe1}} + \mu_{\text{Fe2}}$; $\mathbf{L} = \mu_{\text{Fe1}} - \mu_{\text{Fe2}}$ – вектор антиферромагнетизма

Магнитная структура



$$\mu_{\text{Fe}} = 3.75 \mu_B, M_{\text{max}} = 0.09 \mu_B, \varphi_{\text{max}} \cong 1.3^\circ [2]$$

Несоразмерная ангармоническая ПСМС циклоидного типа с периодом $\lambda \cong 620 \text{ \AA}$ ($4 - 620 \text{ K}$) ($a_h = 5.580 \text{ \AA}$).

Моменты μ_{Fe} антиферромагн. упорядоченные по G-типу, поворачиваются вдоль направления спиновой модуляции $[110]_h$, \perp оси симметрии $[001]_h$, в плоскости $[1\bar{1}0]_h$ [1].

В работах **Звездина А.К.** с соавторами показано [3,4] что:

$$\cos \vartheta(x) = \text{sn} \left(\frac{4K(m)}{\lambda} x, m \right) \text{ при } K_u \geq 0 \text{ – "Легкая ось",}$$

$$\sin \vartheta(x) = \text{sn} \left(\frac{4K(m)}{\lambda} x, m \right) \text{ при } K_u \leq 0 \text{ – "Легкая плоскость",}$$

$\vartheta(x) = \angle(\mathbf{L}; [001]_h)$, K_u – константа одноосной магн. анизотропии, $0 \leq m \leq 1$ – параметр ангармонизма эллиптич. ф-ии Якоби $\text{sn}(x, m)$, $K(m)$ – полный эллиптический интеграл первого рода.

[1] **Zvezdin A.K.**, Pyatakov A.P. // EPL (A Letters Journal Exploring the Frontiers of Physics), 99, 57003 (2012)

[2] Ramazanoglu M., et al. // Phys. Rev. Letters **107**, 207206 (2011)

[3] Sosnowska I., **Zvezdin A.K.** // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 140-144, 167 (1995)

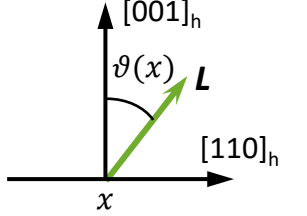
[4] Tehranchi M.-M., Kubrakov N.F. and **Zvezdin A.K.** // Ferroelectrics 204, 181 (1997)

Модель ангармонической спиновой модуляции (ASM)

- Положения всех резонансных линий в секстете для атома Fe в определенной позиции с координатой x вдоль ангармонической ПСМС:

$$\begin{aligned} \nu_{1,6}(x) &= \delta + \varepsilon(\vartheta(x)) \pm a_+(\vartheta(x)) \pm \mu_n \frac{3g_{\text{ex}} - g_{\text{gr}}}{2} H_n(\vartheta(x)), \\ \nu_{2,5}(x) &= \delta - \varepsilon(\vartheta(x)) \mp a_-(\vartheta(x)) \pm \mu_n \frac{g_{\text{ex}} - g_{\text{gr}}}{2} H_n(\vartheta(x)), \\ \nu_{3,4}(x) &= \delta - \varepsilon(\vartheta(x)) \pm a_-(\vartheta(x)) \mp \mu_n \frac{g_{\text{ex}} + g_{\text{gr}}}{2} H_n(\vartheta(x)); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \cos \vartheta(x) &= \text{sn} \left(\frac{4K(m)}{\lambda} x, m \right), \\ \sin \vartheta(x) &= \text{sn} \left(\frac{4K(m)}{\lambda} x, m \right). \end{aligned}$$



δ – сдвиг зеемановского секстета по шкале доплеровских скоростей,

$\varepsilon(\vartheta(x))$ и $a_{\pm}(\vartheta(x))$ – квадрупольные смещения резонансных линий в первом и втором порядках малости разложения по энергии квадрупольного взаимодействия ($e^2qQ \ll g_{\text{ex}}\mu_n H_n$):

$$\varepsilon(\vartheta(x)) = \varepsilon_{\text{magn}} + \varepsilon_{\text{lat}} \frac{3 \cos^2 \vartheta(x) - 1}{2}, \quad a_{\pm}(\vartheta(x)) = \varepsilon_{\text{lat}} \frac{3\varepsilon_{\text{lat}}}{g_{\text{ex}}\mu_n H_n} \left(\cos^2 \vartheta(x) \pm \frac{1}{8} \sin^2 \vartheta(x) \right) \sin^2 \vartheta(x);$$

ε_{lat} – квадрупольное смещение, обусловленное ГЭП, создаваемым зарядами в атомной решетке (решеточный вклад);

$\varepsilon_{\text{magn}}$ – дополнительное возможное смещение, вызванное локальной деформацией решетки из-за сильного магнитоэлектрического взаимодействия [Palewicz A., et al. 2006].

- При одноосной анизотропии СТВ, когда она достаточно мала, как в случае ядер ^{57}Fe в BiFeO_3 , в соответствии с тензорным описанием сверхтонкого магнитного взаимодействия [Meyer, 1981; A11]:

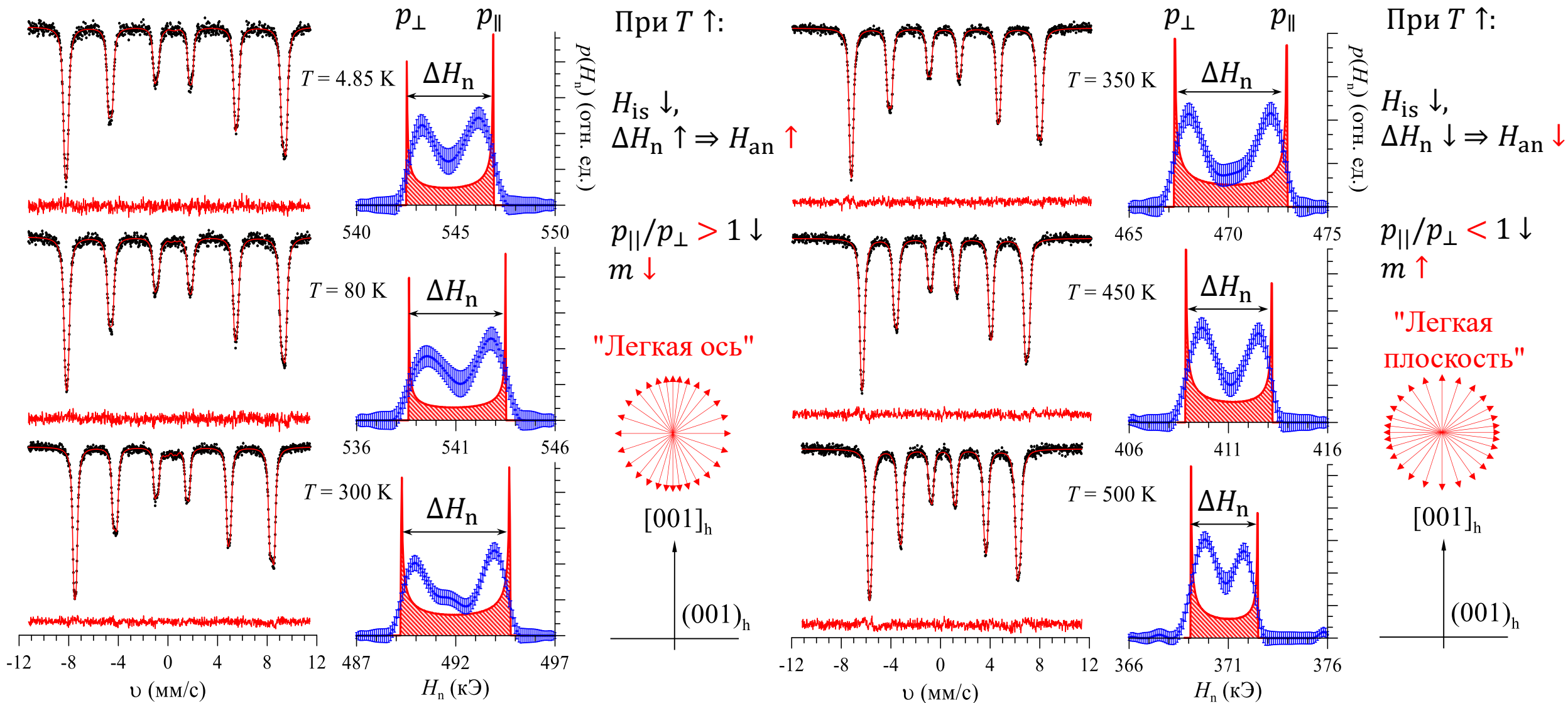
$$H_n(\vartheta(x)) = H_{is} + H_{an} \frac{3 \cos^2 \vartheta(x) - 1}{2} = H_{\parallel} - (H_{\parallel} - H_{\perp}) \sin^2 \vartheta(x), \quad \left(\frac{\Delta \mathcal{E}(\vartheta(x))}{\Delta H_n(\vartheta(x))} = \frac{\varepsilon_{\text{lat}}}{H_{an}} \right);$$

H_{is} – сверхтонкое изотропное магнитное поле, обусловленные контактным взаимодействием Ферми с локализованными на ядре поляризованными s-электронами,

H_{an} – сверхтонкое анизотропное магнитное поле, обусловленное диполь-дипольным взаимодействием ядра с магнитными моментами окружающих атомов и анизотропией СТВ ядра с электронной оболочкой собственного атома.

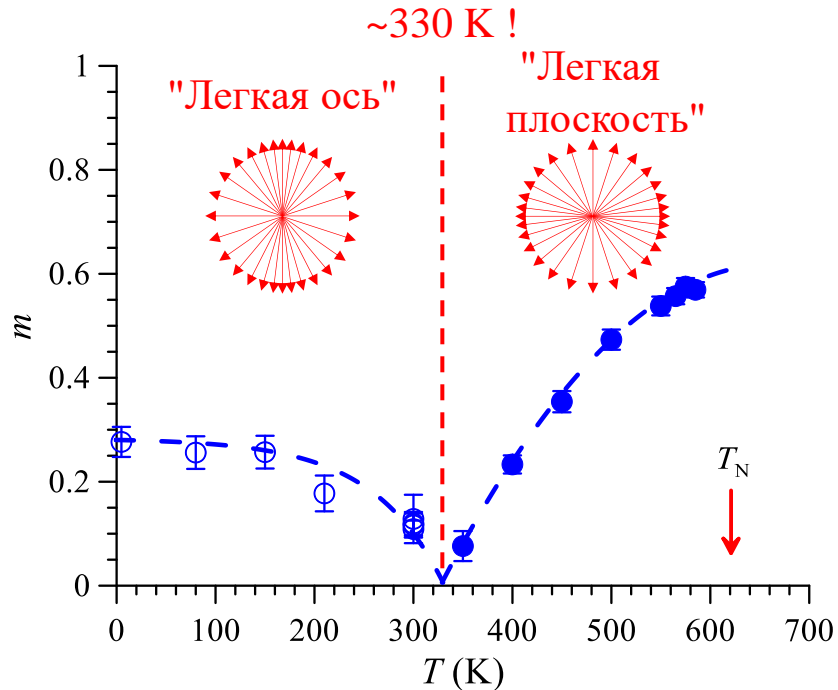
$$\{\delta, \varepsilon(\vartheta(x)), a_+(\vartheta(x)), a_-(\vartheta(x)), H_n(\vartheta(x))\} \Rightarrow \delta, \varepsilon_{\text{lat}}, \varepsilon_{\text{magn}}, H_{is}, H_{an}, m$$

Расшифровка спектров ядер ^{57}Fe в рамках модели ASM



➤ С повышением температуры при $\sim 330 \text{ K}$ в мультиферроике ViFeO_3 происходит переход от магнитной анизотропии типа "легкая ось" к магнитной анизотропии типа "легкая плоскость".

Температурная зависимость параметра ангармонизма



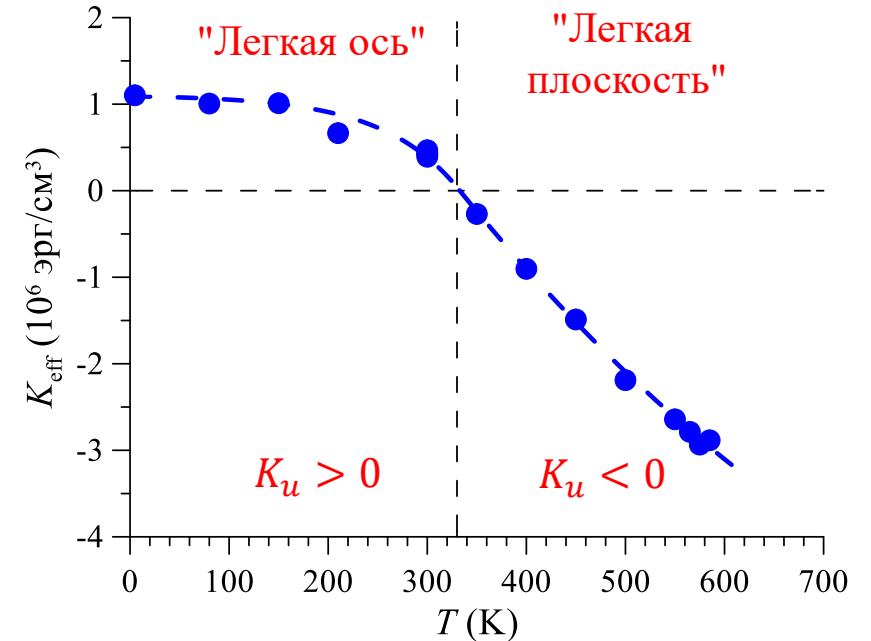
Параметр ангармонизма m определяется отношением эффективной константы одноосной магнитной анизотропии K_{eff} к обменной энергии E_{exch} [1]:

$$m K^2(m) = \frac{|K_{\text{eff}}|}{E_{\text{exch}}},$$

$$E_{\text{exch}} = Aq^2, \quad q = 2\pi/\lambda,$$

$$A \approx \frac{3}{2} k_B T_N \cdot \frac{1}{a_{\text{Fe-Fe}}} [2],$$

$$|K_{\text{eff}}| = \frac{16m K^2(m)A}{\lambda}.$$



➤ С повышением температуры при ~ 330 К происходит переход от магнитной анизотропии типа "Легкая ось" к магнитной анизотропии типа "Легкая плоскость".

Механизм смены знака константы магнитной анизотропии предложен Пятаковым А.П. [3]: различные температурные зависимости конкурирующих вкладов – коэффициента кристаллической анизотропии антиферромагнитной системы K_u без учета скоса магнитных подрешеток и вклада от слабого ферромагнетизма, учитывающего скос магнитных подрешеток:

$$K_{u_eff} = K_u - \chi_{\perp} \frac{H_{DM}^2}{2}.$$

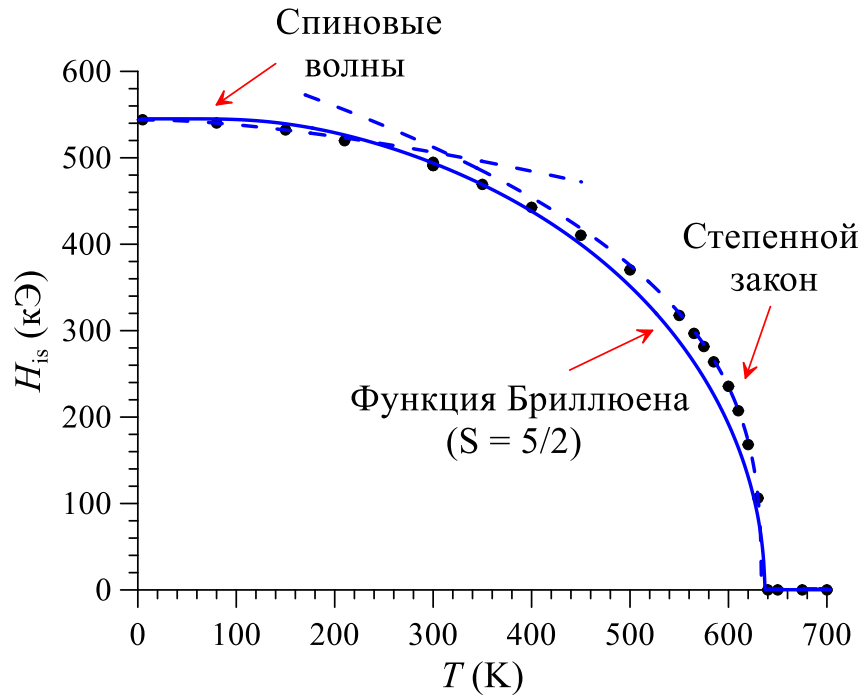
χ_{\perp} – магнитная восприимчивость в направлении, перпендикулярном оси симметрии, H_{DM} – поле Дзялошинского-Мории.

[1] Звездин А.К., Пятаков А.П. // УФН 174, №4, 465-470 (2004).

[2] Залесский А.В., Звездин А.К., Фролов А.А., Буш А.А. // Письма в ЖЭТФ, 71, вып.11, 682-686 (2000)

[3] Rusakov V.S., Pokatilov V.S., Sigov A.S., Matsnev M.E., Pyatakov A.P. // The European Physical J. Web of Conf. 185 (11), 07010 (2018).

Температурная зависимость изотропного магнитного поля H_{is}



Степенной закон [1]:

$$\frac{H_n(T)}{H_0} = B \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\beta,$$

$$T_N = 633.2 \pm 0.4 \text{ К}$$

Теория спиновых волн [2]:

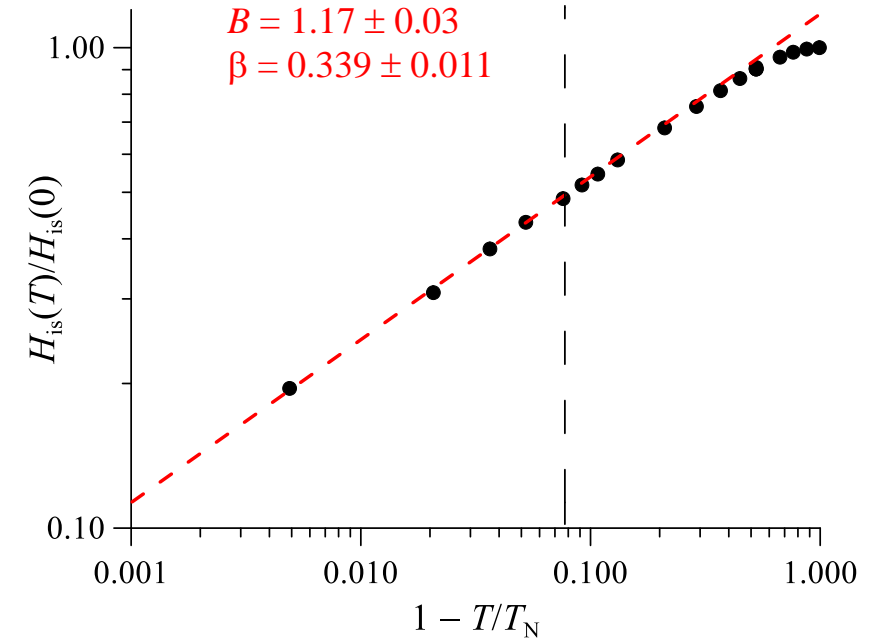
$$\frac{H_n(T)}{H(0)} = \left[1 - A \left(\frac{T}{T_N}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{D}{T}}\right],$$

$$H(0) = 544.0 \pm 0.2 \text{ кЭ}$$

$0.004 < 1 - T/T_N < 0.08$

$$B = 1.17 \pm 0.03$$

$$\beta = 0.339 \pm 0.011$$



Функция Бриллюэна (модель эфф. молекулярного поля)

[3]:

$$\frac{H_n(T)}{H_0} = B_S \left(\frac{3S}{S+1} \cdot \frac{H_n(T)}{H_0} \cdot \frac{T_N}{T} \right),$$

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \text{cth} \left(\frac{2S+1}{2S} x \right) - \frac{1}{2S} \text{cth} \left(\frac{1}{2S} x \right)$$

Один секстет: $B = 1.17, \beta = 0.5$ [Biran A. 1971]

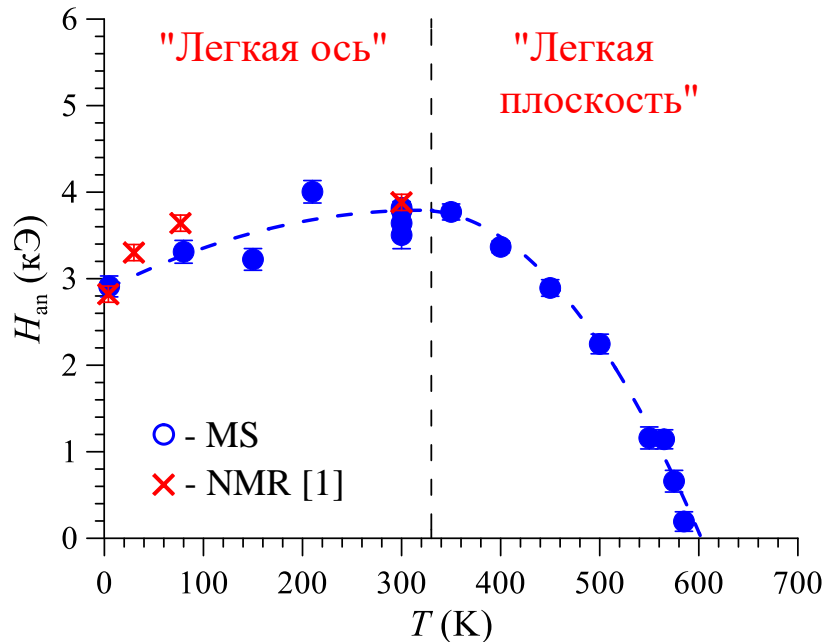
Один секстет: $B = 1.12-1.24, \beta \cong 0.33-0.37$ [Blaauw C. 1973]

[1] Ma S.-K.: Modern Theory of Critical Phenomena. Reading, MA: Benjamin-Cummings; 1976, 561 p.

[2] Вонсовский С.В.: Магнетизм. М.: Изд-во "Наука"; 1971, 1032 с.

[3] Smart J.S.: Effective Field Theories of Magnetism. Phyladelphia – London: W. B. Saunders Company; 1966.

Температурная зависимость анизотропного поля H_{an}



$$H_{an} = \frac{2}{3} (H_{\parallel} - H_{\perp})$$

В общем случае анизотропное поле H_{an} обусловлено диполь-дипольным взаимодействием ядра ^{57}Fe с локализованными магнитными моментами атомов (H_{dip}) и анизотропией СТВ ядра с электронной оболочкой собственного атома.

Результат расчета диполь-дипольного вклада в H_{an} (**Lattice** [2]):

$$H_{\text{dip}} = +0.20 \text{ кЭ} \ll H_{an} - \text{!!!}$$

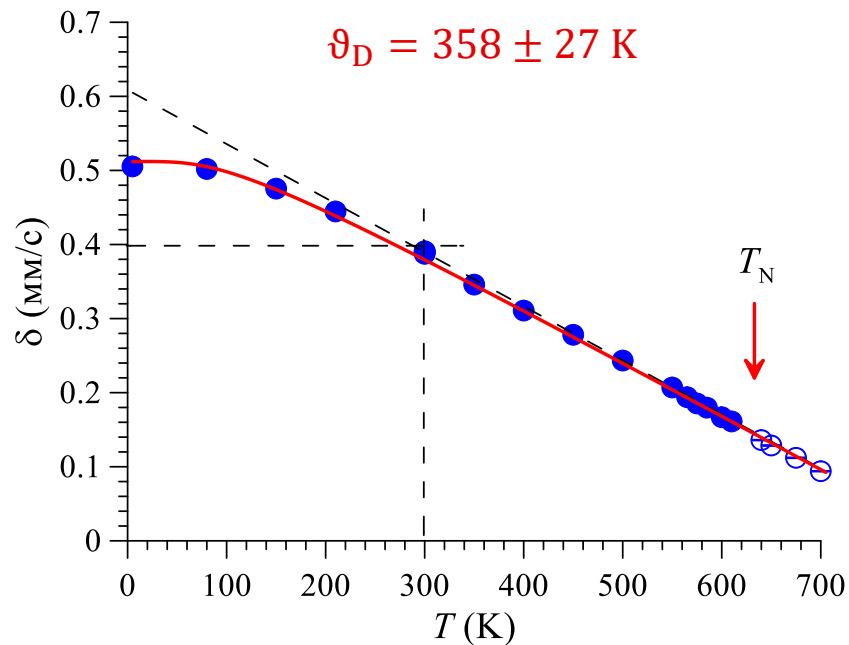
Увеличение H_{an} при $T \leq 300$ К также не может быть обусловлено дипольным вкладом, поскольку средние значения магнитных моментов атомов Fe с повышением температуры уменьшаются.

- Наблюдаемое значение и температурная зависимость анизотропного вклада практически полностью определяются анизотропным сверхтонким взаимодействием ядра ^{57}Fe с электронной оболочкой собственного атома, возникающим за счет эффектов ковалентности.

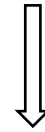
[1] Покатилов В.С., Сигов А.С. // ЖЭТФ **137**, 3, 498–504 (2010)

[2] Русаков В.С., Гапочка А.М. // Свидетельство о гос. регистр. программы для ЭВМ (Lattice) № 2016661909 от 25.10.2016

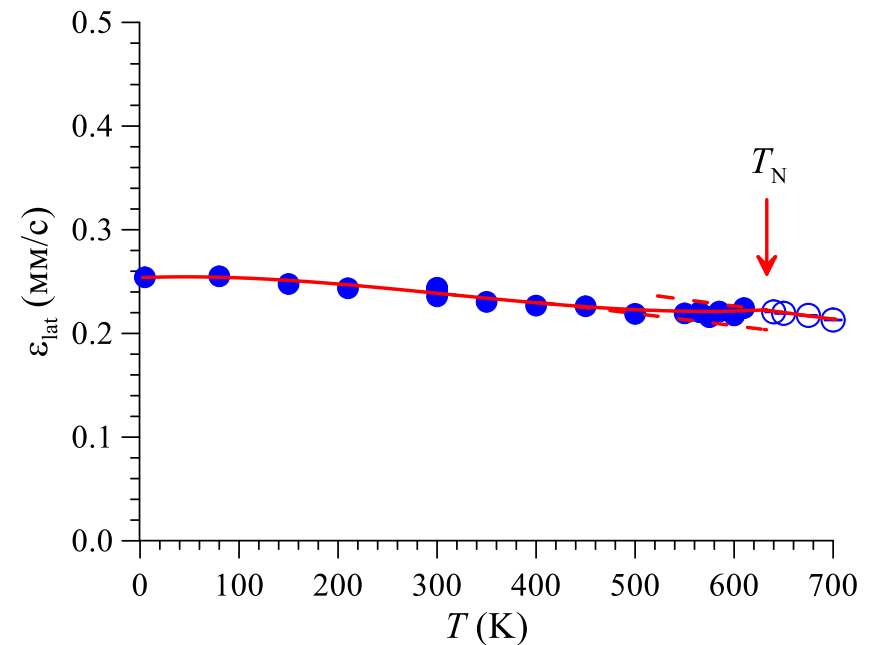
Температурная зависимость сдвига δ и квадрупольного смещения ε резонансных линий спектра



$$\delta(300 \text{ K}) = 0.390 \pm 0.002 \text{ мм/с}$$



Атомы Fe находятся в высокоспиновом трехвалентном состоянии в октаэдрическом кислородном окружении



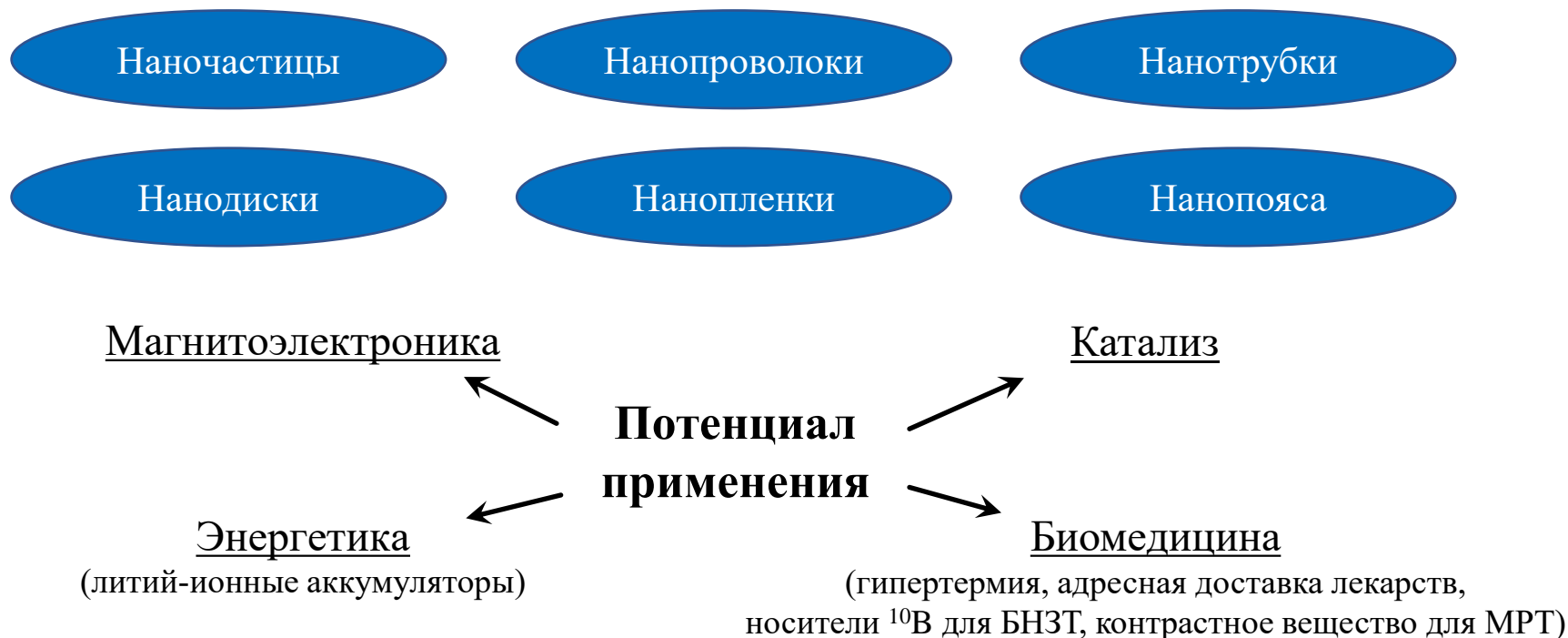
В дебаевском приближении колебательного спектра атомов Fe:

$$\delta(T) = \delta_{\text{is}}(T) + \delta_T(T) = \delta_0 + aT - \frac{9k_B}{4mc\vartheta_D^3} \int_0^{\vartheta_D} x^3 \text{cth}\left(\frac{x}{2T}\right) dx$$

С увеличением температуры происходит уменьшение квадрупольного смещения ε как в магнитоупорядоченной, так и в парамагнитной областях температур, вызванное температурным расширением кристаллической решетки.

- При приближении к температуре Нееля T_N обнаружено аномальное (на $\sim 0.02 \text{ мм/с}$) увеличение квадрупольного смещения ε , вызванное магнитным фазовым переходом пространственная спин-моделированная структура \rightarrow парамагнитное состояние

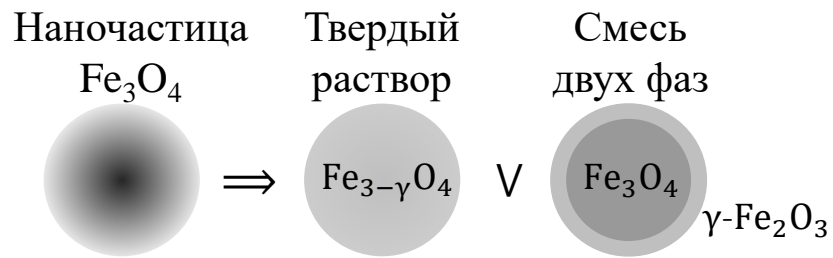
Разновидности наноструктур



Объекты исследования:

- нанотрубки Fe, Fe_{100-x}Co_x и Fe_{100-x}Ni_x (0 ≤ x ≤ 90)
(синтезированные электрохимическим осаждением в полимерных ионно-трековых мембранах);
- наночастицы Fe₃O₄ и Fe₃O₄@Au (t_{ann}), Fe₃O₄@карборан, α-Fe₂O₃ (e⁻), Fe-Ni / Fe-Ni-O (t_{ann})
(полученные методом химического соосаждения).

Модель расшифровки мессбауэровских спектров наночастиц Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$



Кристаллохимические формулы при наличии **быстрого электронного обмена** между атомами Fe:

- тв. р-р магнетита и маггемита ($Fd\bar{3}m$) (нестехиом. магнетит): $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4 = (\text{Fe}^{3+})_A [\text{Fe}_{2(1-3\gamma)}^{2.5+} \text{Fe}_{5\gamma}^{3+} \square_\gamma]_B \text{O}_4^{2-}$,
- смесь фаз магнетита и маггемита: $(1 - b) \cdot (\text{Fe}^{3+})_A [\text{Fe}_2^{2.5+}]_B \text{O}_4^{2-} + b \cdot (\text{Fe}^{3+})_A [\text{Fe}_{5/3}^{3+} \square_{1/3}]_B \text{O}_4^{2-}$;

γ – число вакансий атомов Fe (\square) на формульную единицу (степень нестехиометрии),

$0 \leq b \leq 1$ – молярная концентрация маггемита, $b = 3\gamma$.

$$\frac{I(\text{Fe}_B^{3+})}{I(\text{Fe}_A^{3+})} = \frac{f_B n(\text{Fe}_B^{3+})}{f_A n(\text{Fe}_A^{3+})} = \frac{f_B}{f_A} \cdot 5\gamma = \frac{f_B}{f_A} \cdot \frac{5b}{3}, \quad \Longrightarrow \quad b = 3\gamma = \frac{3}{5} \cdot \frac{f_A}{f_B} \cdot \frac{I(\text{Fe}_B^{3+})}{I(\text{Fe}_A^{3+})} = 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{f_A}{f_B} \cdot \frac{I(\text{Fe}_B^{2.5+})}{I(\text{Fe}_A^{3+})}.$$

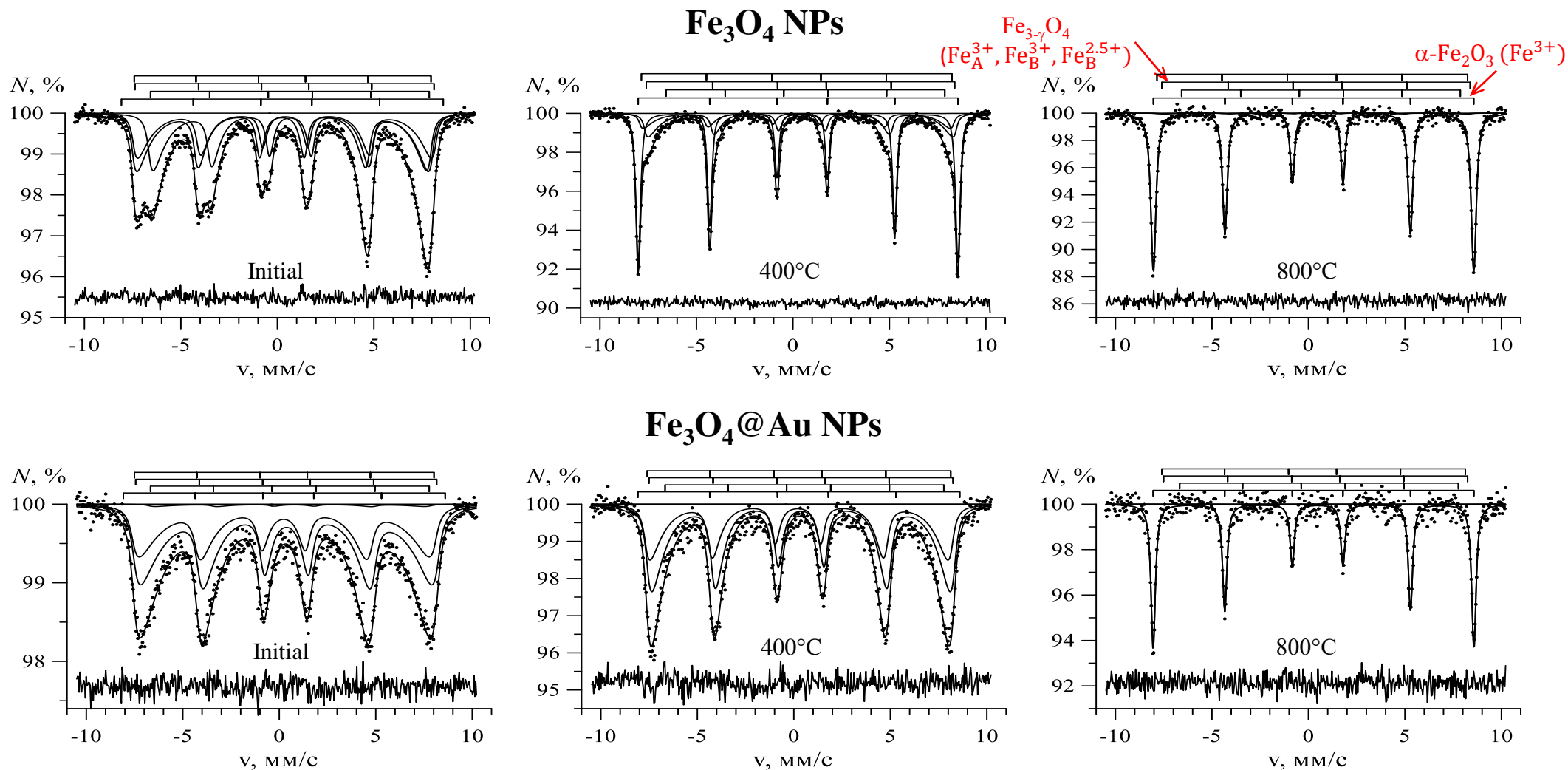
$$\frac{I(\text{Fe}_B^{2.5+})}{I(\text{Fe}_A^{3+})} = \frac{f_B n(\text{Fe}_B^{2.5+})}{f_A n(\text{Fe}_A^{3+})} = \frac{f_B}{f_A} \cdot 2(1 - 3\gamma) = \frac{f_B}{f_A} \cdot 2(1 - b). \quad f_B/f_A = 0.94 \pm 0.02 \text{ [1969 Sawatzky G.A.]}$$

Модель многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [1986 Jones and Srivastava]:

R – скорость релаксации, $\alpha = \frac{E_{ma}}{k_B T} = \frac{K_{eff} V}{k_B T}$ – отношение энергии магнитной анизотропии к тепловой энергии.

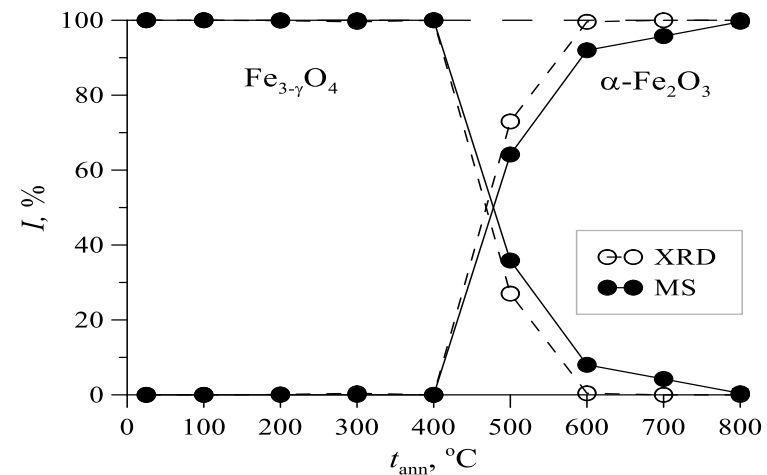
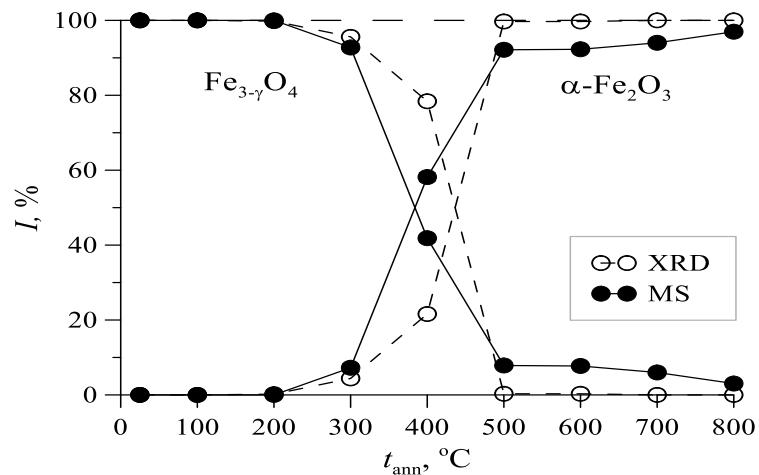
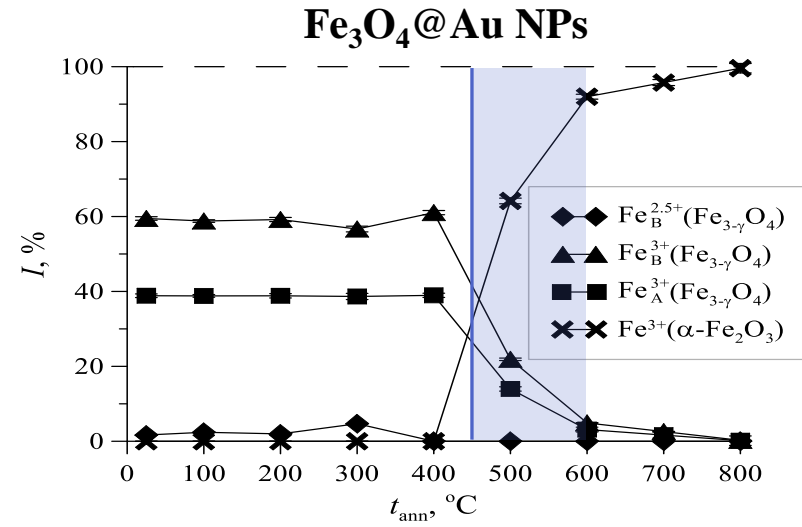
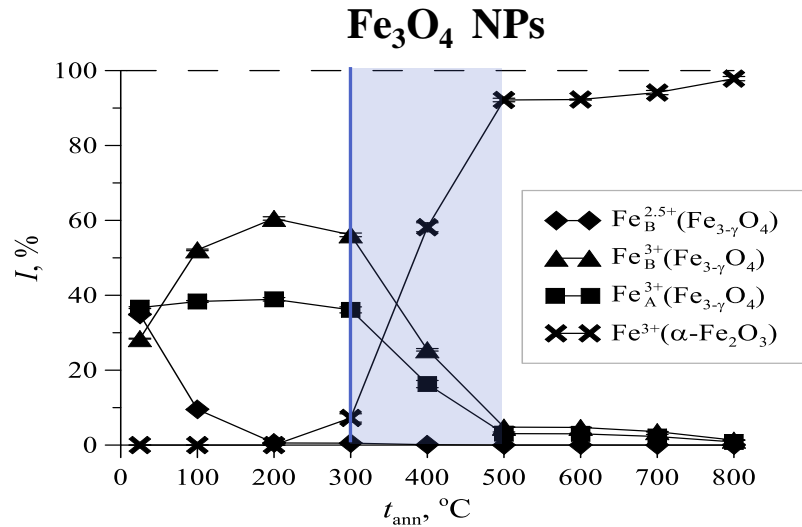
- Предложена и реализована с помощью программы SpectrRelax модель расшифровки мессбауэровских спектров оксидов железа в виде наночастиц смеси магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или наночастиц нестехиометрического магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ при наличии быстрого электронного обмена с учетом многоуровневой суперпарамагнитной релаксации для атомов Fe в различных структурных и зарядовых состояниях.

Результат расшифровки мессбауэровских спектров наночастиц Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$



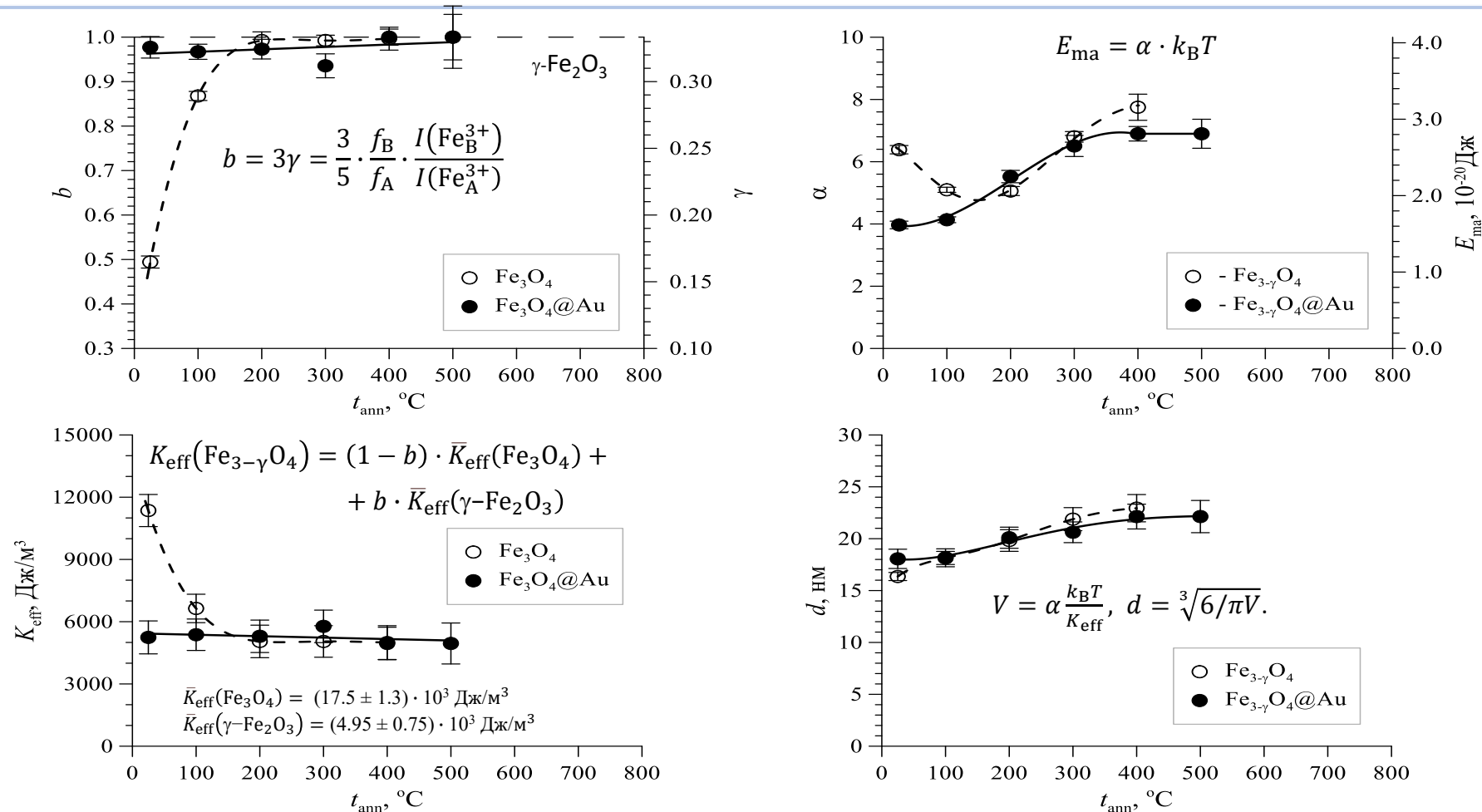
Мессбауэровские спектры отожженных наночастиц оксида железа без оболочки золота (Fe_3O_4) ($\chi^2 \in 0.96 \div 1.36$ и покрытых оболочкой золота ($\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$) ($\chi^2 \in 0.97 \div 1.24$).

Относительные интенсивности парциальных мессбауэровских спектров и дифрактограмм в зависимости от температуры отжига



- Определены температуры термического отжига, при которых начинается и заканчивается превращение нестехиометрического магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ в наночастицах в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Результат модельной расшифровки мессбауэровских спектров наночастиц Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$



- Определены молярная концентрация маггемита (b) и степень нестехиометрии магнетита (γ), энергия (E_{an}) и эффективный коэффициент магнитной анизотропии (K_{eff}), а также средний размер областей магнитного упорядочения (d) в зависимости от температуры термического отжига (изменения происходят вследствие окисления наночастиц и их структурного и магнитного упорядочений).

Замещенные фазы Лавеса Tb(Fe_{0.8}Al_{0.2})₂ и Ho(Fe_{0.8}Mn_{0.2})₂

Физические соображения

1. **Кристаллическая структура** редкоземельных фаз Лавеса RFe₂ – кубическая гранецентрированная C15 (пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$). Атомы Fe в кристаллографической позиции 16d с инверсионными осями симметрии 3 порядка ($\bar{3} \parallel [111], [\bar{1}\bar{1}1], [1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$)

2. **Магнитная структура** – коллинеарная.

При произвольной ориентации ОЛН возникают четыре **неэквивалентные в магнитном отношении и в отношении СТВ** позиции и, следовательно, четыре различных зеемановских секстета

3. **Тензорное описание** магнитных сверхтонких взаимодействий для ядер ⁵⁷Fe [Meyer, 1981]:

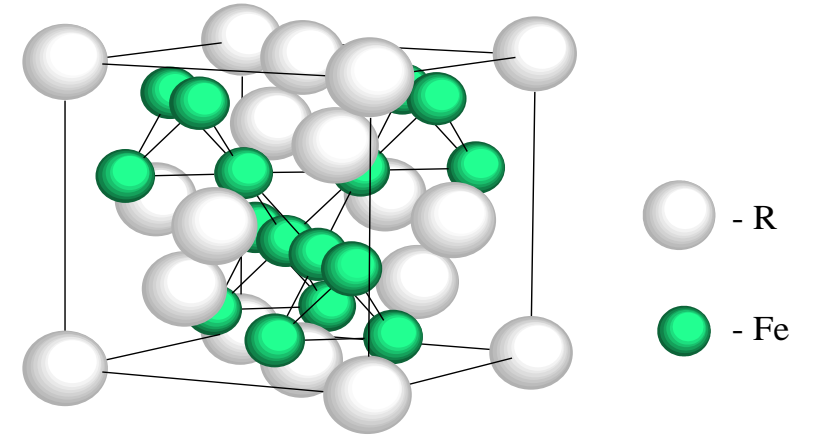
$$\mathbf{H}_n = \mathbf{A} \cdot \mathbf{m}_{\text{Fe}} = \mathbf{H}_{is} + \mathbf{H}_{an} = \underline{H_{is}} \mathbf{m}_{\text{Fe}} + \underline{H_{an}} \mathbf{S} \cdot \mathbf{m}_{\text{Fe}}, \quad \mathbf{m}_{\text{Fe}} \equiv \frac{\mu_{\text{Fe}}}{\mu_{\text{Fe}}} = (\cos \varphi \sin \theta, \sin \varphi \sin \theta, \cos \theta);$$

$$\langle (\mathbf{H}_{is} \cdot \mathbf{m}_{\text{Fe}}) \rangle_{\Omega} = H_{is}; \quad \langle (\mathbf{H}_{an} \cdot \mathbf{m}_{\text{Fe}}) \rangle_{\Omega} = 0.$$

Для атомов Fe в кристаллографической позиции 16d в фазах Лавеса RFe₂ [A11]:

$$\mathbf{H}_n^{(i)} = H_{is} \mathbf{m}_{\text{Fe}} + H_{an} \mathbf{S}^{(i)} \cdot \mathbf{m}_{\text{Fe}}, \quad i = 1, 2, 3, 4;$$

$$\mathbf{S}^{[111]} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S}^{[\bar{1}\bar{1}1]} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & -1 \\ -1 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S}^{[1\bar{1}\bar{1}]} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & -1 \\ -1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S}^{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & -1 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$



Элементарная ячейка RFe₂.

Замещенные фазы Лавеса $Tb(Fe_{0.8}Al_{0.2})_2$ и $Ho(Fe_{0.8}Mn_{0.2})_2$

Модель парциального спектра Laves для RFe_2

Сверхтонкие параметры парциальных спектров для четырех неэквивалентных в магнитном отношении позиций:

$$\delta^{(i)} = \delta, \quad \varepsilon^{(i)} = \frac{e^2 q Q}{4} \cdot \frac{3 \cos^2 \alpha^{(i)} - 1}{2},$$

$$a_{\pm}^{(i)} = \frac{3}{4} \cdot \frac{e^2 q Q}{4} \cdot \frac{e^2 q Q}{g_{ex} \mu_n H_n^{(i)}} \left[\cos^2 \alpha^{(i)} \pm \frac{\sin^2 \alpha^{(i)}}{8} \right] \sin^2 \alpha^{(i)},$$

$$H_n^{(i)} = |H_{is}| \sqrt{1 + 2F^{(i)}(\varphi, \theta) a_{an} + [F^{(i)}(\varphi, \theta) + 2] a_{an}^2}.$$

$$a_{an} \equiv \frac{H_{an}}{H_{is}},$$

$$\cos^2 \alpha^{(i)} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{F^{(i)}(\varphi, \theta) + 2 [F^{(i)}(\varphi, \theta) + 2] a_{an} + [3F^{(i)}(\varphi, \theta) + 2] a_{an}^2}{1 + 2F^{(i)}(\varphi, \theta) a_{an} + [F^{(i)}(\varphi, \theta) + 2] a_{an}^2} \right\},$$

$$F^{(1)}(\varphi, \theta) = + \sin^2 \theta \sin 2\varphi + \sin 2\theta \cos \varphi + \sin 2\theta \sin \varphi,$$

$$F^{(2)}(\varphi, \theta) = + \sin^2 \theta \sin 2\varphi - \sin 2\theta \cos \varphi - \sin 2\theta \sin \varphi,$$

$$F^{(3)}(\varphi, \theta) = - \sin^2 \theta \sin 2\varphi - \sin 2\theta \cos \varphi + \sin 2\theta \sin \varphi,$$

$$F^{(4)}(\varphi, \theta) = - \sin^2 \theta \sin 2\varphi + \sin 2\theta \cos \varphi - \sin 2\theta \sin \varphi.$$

δ – сдвиг парциального спектра Laves, $e^2 q Q$ – константа квадрупольного взаимодействия,

φ и θ – азимутальный и полярный углы, задающие направление ОЛН относительно кристаллографических осей,

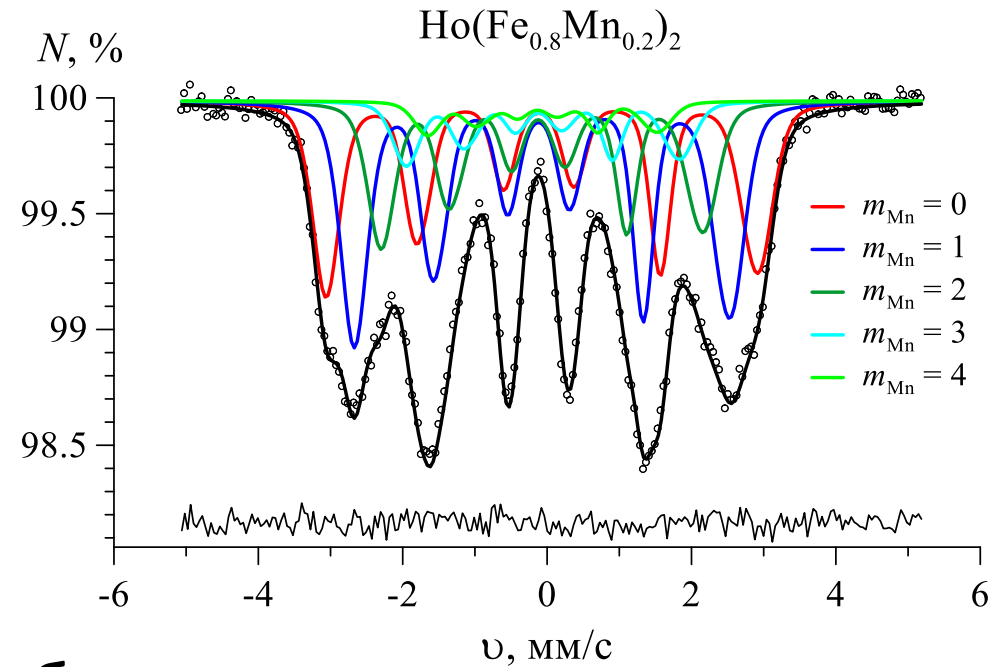
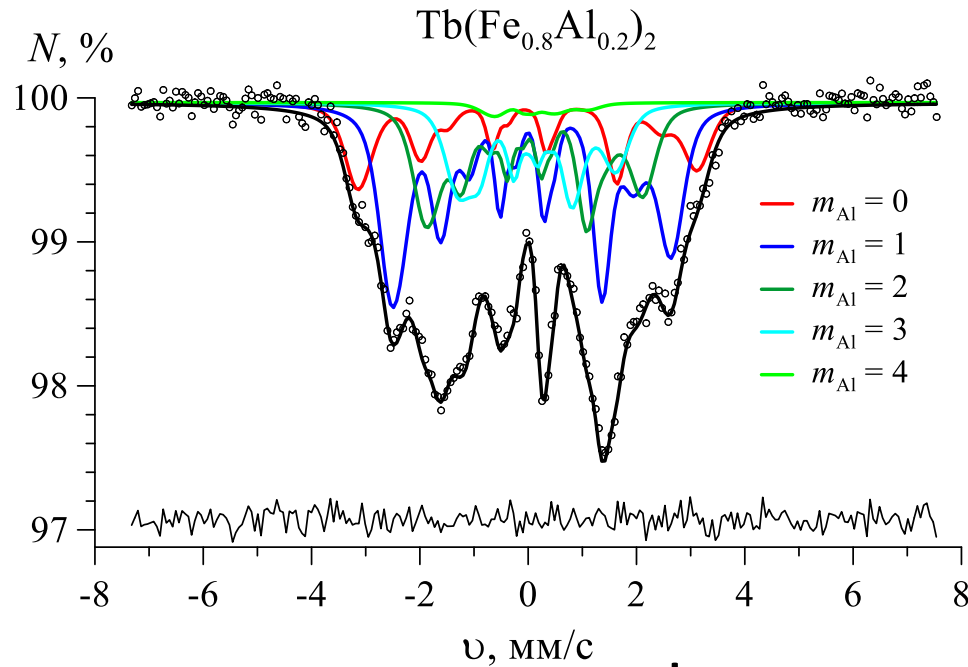
H_{is} и H_{an} – изотропное и анизотропное магнитные поля в области расположения ядер ^{57}Fe

$$\left\{ \delta^{(i)}, \varepsilon^{(i)}, a_{\pm}^{(i)}, H_n^{(i)} \right\}_{i=1,2,3,4} \Rightarrow \underline{\delta, e^2 q Q, \varphi, \theta, H_{is}, H_{an}}$$

- Создана состоящая из четырех взаимосвязанных зеемановских секстетов модель пользователя Laves, которая учитывает локальную магнитную неэквивалентность позиций атомов Fe и СТВ ядер ^{57}Fe :

$$N_{Laves} \left(v; I, \frac{2I}{1I}, \frac{3I}{1I}, \frac{4I}{1I}, \frac{I_2}{I_1}, \frac{I_3}{I_1}, \delta, e^2 q Q, \varphi, \theta, H_{is}, H_{an}, \Gamma_1, \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}, \frac{\Gamma_3}{\Gamma_1}, \alpha \right)$$

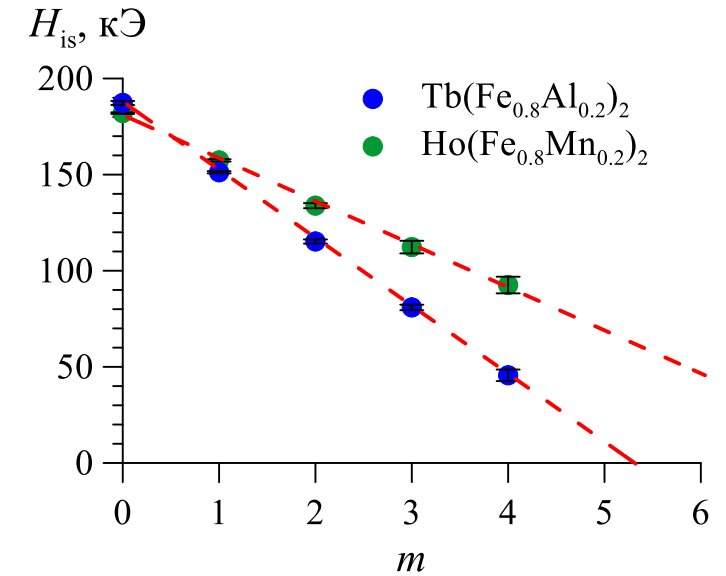
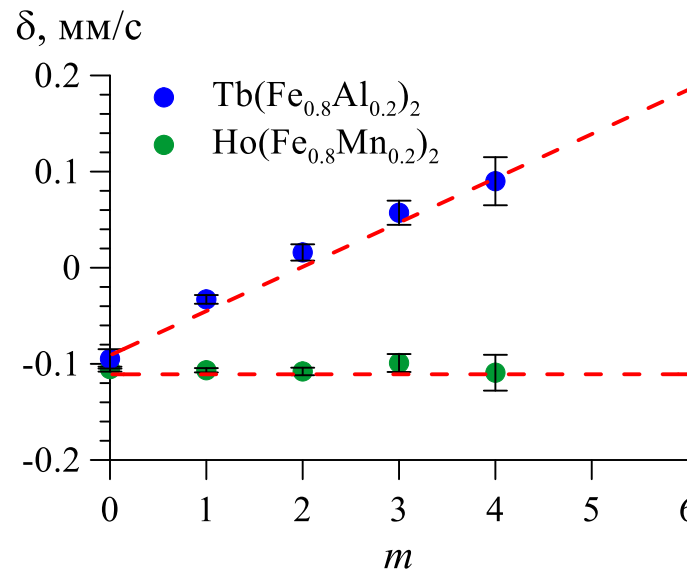
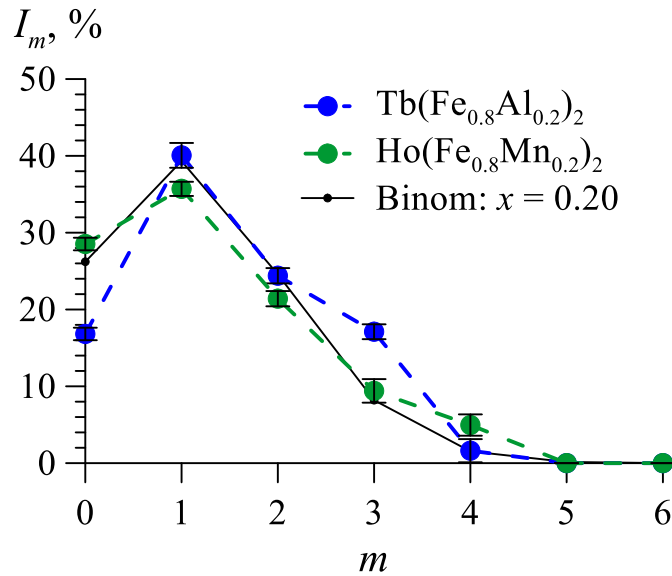
Замещенные фазы Лавеса $Tb(Fe_{0.8}Al_{0.2})_2$ и $Ho(Fe_{0.8}Mn_{0.2})_2$



Физические соображения

1. В замещенных фазах $R(Fe_{1-x}M_x)_2$ возникают новые неэквивалентные позиции атомов Fe из-за вариации числа атомов m другого типа ($M = Al, Mn$) в первой координационной сфере атома Fe – **локальная композиционная неэквивалентность**
2. Для мессбауэровских спектров атомов Fe с разным ближайшим атомным окружением сдвиги $\delta(m)$ и сверхтонкие изотропные поля $H_{is}(m)$ предполагаются разными, а константы квадрупольного взаимодействия e^2qQ и сверхтонкие анизотропные поля H_{an} – одинаковыми
3. Для каждого парциального спектра, соответствующего определенному числу m атомов замещения M , используется состоящая из четырех взаимосвязанных зеемановских секстетов модель пользователя **Laves**, которая учитывает **локальную магнитную неэквивалентность** позиций атомов Fe

Замещенные фазы Лавеса Tb(Fe_{0.8}Al_{0.2})₂ и Ho(Fe_{0.8}Mn_{0.2})₂



$$\alpha_{\text{Cowley}} = 1 - \frac{1}{nx} \cdot \frac{\sum_{m=0}^n m I_m}{\sum_{m=0}^n I_m}$$

$$\alpha_{\text{Cowley}}(\text{Al}) = -0.22 \pm 0.05,$$

$$\alpha_{\text{Cowley}}(\text{Mn}) = -0.05 \pm 0.04$$

$$\delta(m) = \delta(0) + \Delta\delta \cdot m,$$

$$e^2qQ(m) = e^2qQ,$$

$$H_{is}(m) = H_{is}(0) + \Delta H_{is} \cdot m,$$

$$H_{an}(m) = H_{an}$$

- Связи Fe-Al энергетически предпочтительней, чем Al-Al и Fe-Fe.
- Распределение атомов Mn близко к биномиальному.
- Сдвиг спектра при замещении атомов Fe на атомы Al линейно увеличивается, а при замещении на атомы Mn остается постоянным.
- Изотропные магнитные поля на ядрах ⁵⁷Fe линейно уменьшаются с увеличением числа атомов Al и Mn в окружении атома Fe.
- Замещение атомом Al сильнее изменяет сдвиг и изотропное поле.

Сверхтонкий параметр	Tb(Fe _{0.8} Al _{0.2}) ₂	Ho(Fe _{0.8} Mn _{0.2}) ₂
$\delta(m = 0)$, мм/с	-0.084(7)	-0.107(2)
$\overline{\Delta\delta}(\text{Fe} \leftarrow M)$, мм/с	+0.048(4)	-0.000(2)
$H_{is}(m = 0)$, кЭ	187.7(8)	182.0(4)
$\overline{\Delta H_{is}}(\text{Fe} \leftarrow M)$, кЭ	-35.5(5)	-23.4(7)
H_{an} , кЭ	-12.2(9)	-6.3(6)
e^2qQ , мм/с	-0.874(4)	-1.05(3)
φ , °	45 – fix	45 – fix
ϑ , °	38.1(2.7)	13.0(1.1)

Отличительные особенности мессбауэровской спектроскопии

Недостатки

"Изотопная" ограниченность – 110 мессб. переходов в 90 изотопах для 45 элементов
(^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{161}Dy , ...)

Наиболее часто используемые в эксперименте мессбауэровские изотопы



Ограниченность по агрегатному состоянию объекта – твердое тело.

Отличительные особенности мессбауэровской спектроскопии

Достоинства

Рекордная разрешающая способность (относительная по энергии)

Сочетание информации локального характера с данными о кооперативных явлениях

Не воздействующий на исследуемый объект метод

Многообразие экспериментальных методик

Развитые методы обработки и анализа данных

Разнообразие и богатство получаемой информации по вопросам:

- качественный и количественный анализ свойств;
- магнитные, сегнетоэлектрические свойства (включая фазовые переходы);
- кинетика физико-химических процессов;
- число неэквивалентных позиций и катионное распределение;
- валентное, спиновое и структурное состояние, кристаллохимич. идентификация;
- электронная конфигурация, характер химических связей, степень ковалентности;
- механизмы сверхтонких и обменных взаимодействий, электронного обмена;
- релаксационные явления;
- особенности пространственной спин- и зарядо-моделированной структуры;
- динамические свойства атомов;
- дефектность структуры, неоднородность состава, стехиометрии.

Широта использования – физика твердого тела и магнитных явлений, ядерная и химическая физика, биофизика, микроэлектроника, материаловедение, геология, почвоведение, медицина, экология и т.д.

Спецкурсы:

1. "Физические основы рентгеновского дифракционного анализа"
(3 курс, 6 семестр)
2. "Физика ядерного гамма-резонанса в твердом теле"
(4 курс, 7 семестр)
3. "Ядерный гамма-резонанс как метод исследования твердых тел"
(5 курс, 9 семестр)

Практические занятия:

1. Учебная (ознакомительная) практика "Рентгеновские методы анализа"
(3 курс, 6 семестр)
2. Специальный практикум "Мессбауэровская спектроскопия"
(4 курс, 7 семестр)

Научная работа в лаборатории

Website: <http://moss.phys.msu.ru>

E-mail: rusakov@phys.msu.ru; rusakovvs@mail.ru

комн. 1-38, тел. 8 (495) 939-50-70