

На правах рукописи

НАУМОВ Павел Георгиевич

**РАЗРАБОТКА КРИОСТАТОВ ДЛЯ МЕССБАУЭРОВСКОЙ И ЭПР
СПЕКТРОСКОПИИ**

Специальность 01.04.01. - Приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

МОСКВА 2010

Работа выполнена в Физическом институте имени П.Н. Лебедева Российской академии наук.

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук
Демихов Евгений Иванович.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук
Дмитриенко Владимир Евгеньевич,

кандидат физико-математических наук
Жерихина Лариса Николаевна.

Ведущая организация:

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук.

Защита состоится «____» _____ 2010 г. в ____ ч ____ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.023.02 при Физическом институте имени П.Н. Лебедева РАН по адресу 119991, г. Москва, Ленинский пр. 53, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физического института имени П.Н. Лебедева РАН.

Автореферат разослан «____» _____ 2010 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета Д 002.023.02
доктор физико-математических наук

Я.Н. Истомин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации обусловлена необходимостью изучения упорядочения магнитных структур различной размерности в твердых телах при низких температурах при помощи резонансных методов.

Так, важнейшее значение для изучения квантовых свойств материи имеет возможность проведения ЭПР исследований при гелиевых температурах образца в лабораторном ЭПР спектрометре настольного типа. Однако из-за компактных размеров резонатора применение для охлаждения объектов исследования существующих проточных гелиевых криостатов невозможно, что потребовало создания нового криостата, отличающегося более компактными размерами в области образца.

В мессбауэровской спектроскопии к необходимости охлаждения образца до температур вблизи абсолютного нуля добавляется задача долговременного набора статистики (от 10 до 100 часов) и связанная с этим задача длительного термостатирования объекта исследования. Поэтому актуальной представляется задача разработки гелиевого криостата замкнутого цикла для мессбауэровской спектроскопии, обеспечивающего стационарное охлаждение образца в автономном режиме работы.

Научная новизна диссертации состоит в создании криостатов для резонансной спектроскопии по ряду своих параметров превосходящих существующие мировые аналоги.

Разработанный проточный гелиевый криостат для настольного ЭПР спектрометра за счет применения двухконтурной системы управления температурой образца позволил вдвое снизить расход жидкого гелия по сравнению с аналогами и тем самымкратно увеличить продолжительность эксперимента.

Проведенные на созданном криостате ЭПР исследования структуры $\text{Cu}_2(\text{PO}_3)_2\text{CH}_2$, позволили впервые определить величины интеграла обменного взаимодействия ионов Cu^{2+} с ионами из второй координационной сферы, а также величину g – фактора Ланде.

Применение оригинальной вибродемпфирующей конструкции в разработанном гелиевом криостате замкнутого цикла для мессбауэровской спектроскопии позволило использовать более производительный криорефрижератор с сохранением допустимого уровня вибраций. Увеличение хладопроизводительности криорефрижератора в свою очередь дало возможность охладить образец до температуры 4.2 К, которая не заявлялась ранее ни одним производителем криостатов такого типа.

Низкотемпературные мессбауэровские исследования новой серии железосодержащих кристаллов семейства лангасита на разработанном гелиевом криостате замкнутого цикла, показали наличие дальнего магнитного порядка во всех соединениях исследованной серии и позволили определить параметры магнитного упорядочения.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработан и изготовлен проточный криостат для ЭПР спектроскопии в области температур от 7 до 300 К. В оригинальной конструкции предложено использовать обратный поток гелия для охлаждения экрана, что является ключевым для достижения гелиевых температур. Предложенная система управления температурой образца посредством регулировки давления гелия на выходе из криостата позволяет существенно снизить расход гелия. Достигнутые параметры криостата находятся на уровне лучших мировых аналогов, а величина расхода гелия является самой низкой для криостатов такого типа.
2. Проведены ЭПР исследования соединения $\text{Cu}_2(\text{PO}_3)_2\text{CH}_2$ в интервале температур от 7 до 250 К. Установлено, что резкий рост интенсивности ЭПР сигнала наблюдается ниже 60 К, что подчеркивает важность охлаждения образца до гелиевых температур. Определен g – фактор Ланде. Получена величина интеграла обменного взаимодействия ионов Cu^{2+} с ионами из второй координационной сферы.
3. Разработан и изготовлен криостат замкнутого цикла для мессбауэровской спектроскопии в области температур от 4.2 до 300 К. Предложенные автором решения для виброизоляции исследуемого образца позволили снизить уширение линий в мессбауэровском спектре до величины 15%, что находится на уровне мировых аналогов. Впервые для криостатов такого типа была получена температура 4.2 К.
4. Проведены мессбауэровские исследования в интервале температур 4.2 - 300 К новой группы соединений семейства лангасита, содержащих железо $\text{A}_3\text{MFe}_3\text{X}_2\text{O}_{14}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$; $\text{M} = \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$). Во всех соединениях впервые установлено появление дальнего магнитного порядка в низкотемпературной области. Определены температуры Нееля и критические индексы магнитного фазового перехода. Температуры Нееля для исследованных кристаллов лежат в интервале от 27 до 37 К, что подчеркивает важность достижения самых низких температур при изучении магнитных свойств.
5. Обнаружено появление двух неэквивалентных позиций железа в кристалле $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. Из анализа низкотемпературных мессбауэровских спектров установлено, что этот эффект связан со структурным фазовым переходом, индуцированным магнитным упорядочением при $T < 27$ К.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на международных и национальных конференциях (см. [5-11] в списке основных работ).

Публикации и личный вклад автора

По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, из них 4 статьи и 7 тезисов докладов в материалах международных и национальных конференций. Автор принимал непосредственное участие в разработке и создании криостата для ЭПР спектроскопии. В том числе был проведен расчет теплопритоков в криостате и разработан комплект конструкторских чертежей для его изготовления. Подготовил, провел и проанализировал результаты ЭПР исследования соединения $\text{Cu}_2(\text{PO}_3)_2\text{CH}_2$. Выполнил большой объем экспериментальной работы при создании криостата замкнутого цикла для мессбауэровской спектроскопии. Подготовил и исследовал методом мессбауэровской спектроскопии образцы железосодержащих кристаллов семейства лангасита. Провёл тщательный анализ всех полученных экспериментальных результатов, в том числе с использованием теоретических моделей и в сравнении с известными литературы данными.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы. Общий объём диссертации – 102 страницы, включая 50 рисунков и 8 таблиц. Список литературы содержит 97 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулирована цель диссертационной работы и основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Криостаты для научных исследований (Литературный обзор).

Первая глава посвящена описанию существующих на данный момент криостатов для рассматриваемых областей исследований. Для понимания технических сложностей, возникающих при создании криостатов, автором отдельно рассказываются принципы построения спектрометров для мессбауэровской спектроскопии и ЭПР. Кроме этого изложены методы достижения низких температур в проточных криостатах и при использовании замкнутых циклов охлаждения. Приведены достоинства и недостатки известных замкнутых циклов охлаждения при их использовании в криостатах для научных исследований.

Глава 2. Низкотемпературная ЭПР спектроскопия.

В первой части главы описан разработанный проточный гелиевый криостат для лабораторного спектрометра ЭПР настольного типа [1].

Основной сложностью при создании криостатов для исследований ЭПР является требование отсутствия металлических деталей в области резонатора. Поэтому, как и в работах [1,2], в области резонатора мы использовали двустенную кварцевую трубку с вакуумной изоляцией между стенками. Объем между стенками кварцевой трубки откачивается (вакуум не хуже $P=10^{-3}$ Па). Кварцевая трубка была откалибрована под диаметр входного отверстия резонатора и проверена на отсутствие сигнала ЭПР.

Получение необходимых температур в криостате осуществляется путем управления двухконтурной системой (**рис. 1**). В первом контуре мы можем регулировать поток жидкого гелия на входе в криостат, изменяя давление в дьюаре. Во втором контуре мы регулируем давление на выходе, используя электромагнитный клапан в маностате. Управление двухконтурной системой регулировки температуры осуществляется термоконтроллером «tSTAT 320». Экспериментатору достаточно задать требуемую температуру и дожидаться термостатирования. Криостат приспособлен для проведения исследований ЭПР в диапазоне температур от 7K до 300K с точностью 0,1K.

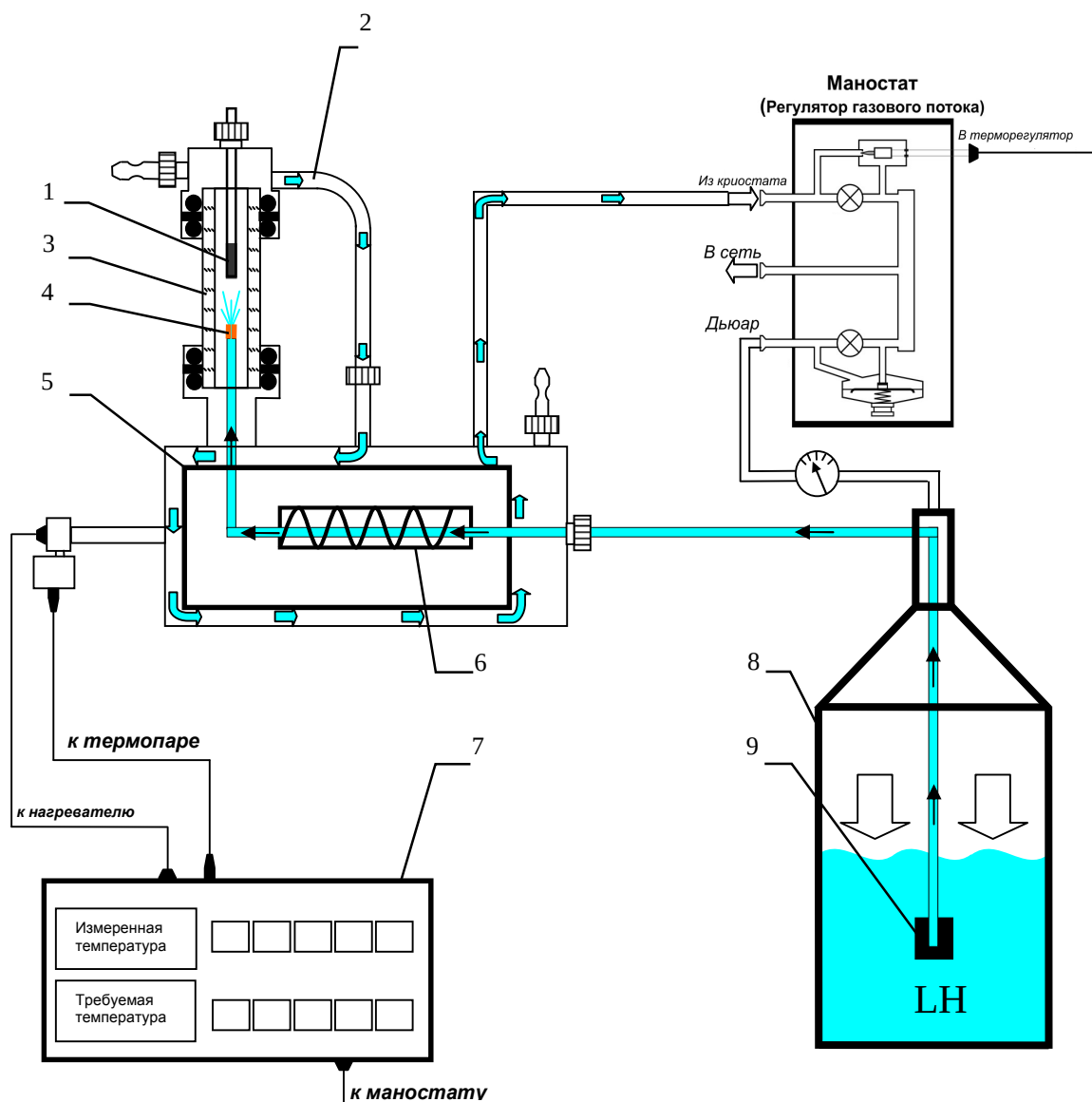


Рис. 1 Схема работы проточного криостата.

1. Ампула с образцом
2. Обратный поток гелия
3. Кварцевый дьюар
4. Термопара
5. Медный экран
6. Нагреватель
7. Терморегулятор
8. Дьюар
9. Нагреватель

Хладагент поступает в криостат из сосуда дьюара за счет создания в дьюаре избыточного давления. Избыточное давление создается нагревателем и контролируется на манометре. Попадая в криостат, хладагент проходит через теплообменник с нагревателем, в котором он может быть нагрет до нужной температуры. Нагретый до заданной температуры хладагент поступает во внутреннюю трубку двустенной кварцевой трубки. Сверху в эту же трубку помещают исследуемый образец. Точное попадание исследуемого образца в центр резонатора осуществляется путем создания сужения во внутренней трубке двустенной кварцевой трубки при её изготовлении.

Измерение температуры образца производится термопарой, которая помещена на входе в двустенную кварцевую трубку. Для температурной стабилизации термопара помещена в медный стакан. Конец термопары установлен на расстоянии 11,5 мм от образца. За счет обдува испытуемого образца потоком хладагента с заданной температурой происходит охлаждение или нагрев образца. Гелий после охлаждения образца попадает в выходной коллектор и охлаждает медный экран.

В таблице 1 представлены рабочие характеристики созданного криостата, отличительной особенностью криостата, связанной с применением двухконтурной системы охлаждения, следует считать вдвое более низкий по сравнению с [3] расход жидкого гелия, что в свою очередь позволяеткратно увеличить продолжительность эксперимента.

Таблица 1. Основные характеристики криостата для ЭПР спектроскопии

НАИМЕНОВАНИЕ	ЗНАЧЕНИЕ
Средний расход жидкого гелия, л/ч	0,6
Размеры охлаждаемого образца, мм	Ø4 x 10
Интервал регулируемых температур, К	7 - 300
Точность термостатирования не хуже, К	±0,1
Датчик температур	Термопара Cu/Cu-Fe
Время непрерывного термостатирования не менее, ч	20
Время охлаждения, мин	35
Время замены образца, мин	5
Габаритные размеры, мм	660 x 90 x 550



Рис. 2 Спектрометр ЭПР в сборе с криостатом

Во второй части главы приведены результаты ЭПР исследования структуры $\text{Cu}_2(\text{PO}_3)_2\text{CH}_2$ при температурах от 7 до 250К. С точки зрения магнитного упорядочения такое соединение может рассматриваться как альтернированная спиновая цепочка или как димерная система.

Низкотемпературные ЭПР спектры соединения $\text{Cu}_2(\text{PO}_3)_2\text{CH}_2$ приведены на **рисунке 3**. Сигнал, обозначенный на графике как BDPA, был получен от органического соединения BDPA. Это соединение дает симметричный резонансный сигнал с $g = 2,0023$ (величина g-фактора для свободного электрона) и большой амплитудой при комнатной температуре. Опираясь на резонансное поле образца BDPA, можно точно вычислить g-фактор исследуемого соединения. Для $\text{Cu}_2[\text{PO}_3(\text{CH}_2)\text{PO}_3]$ точная величина g – фактора Ланде составила $g = 2,1$.

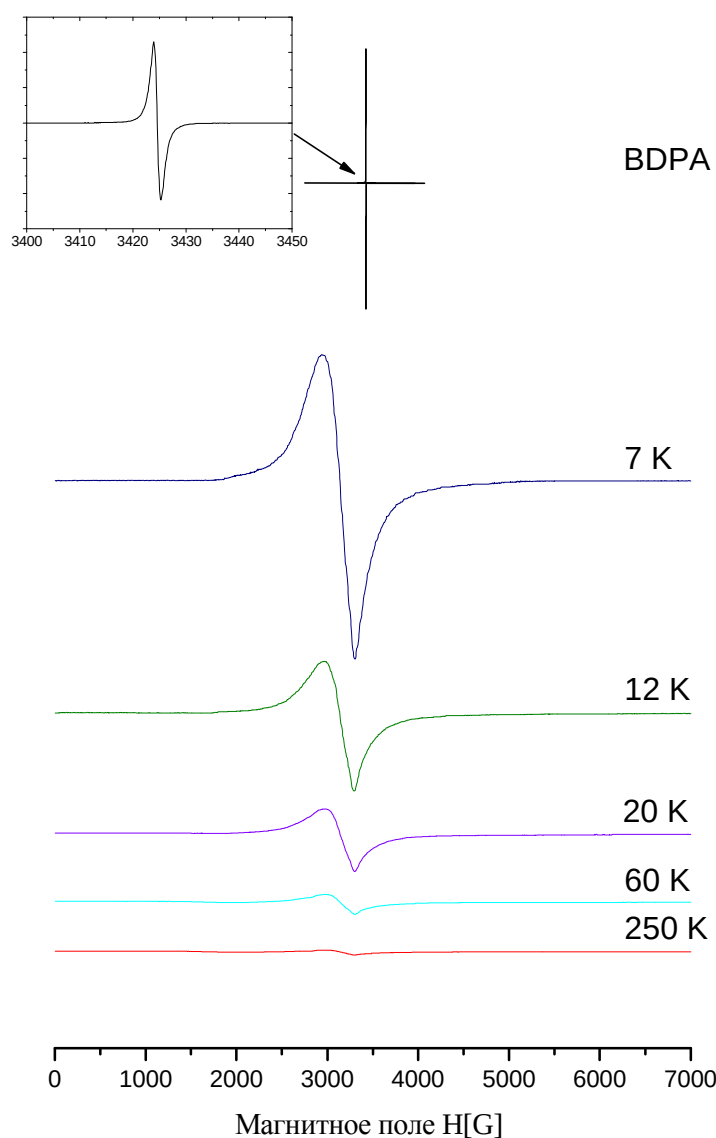


Рис.3 ЭПР Спектры $\text{Cu}_2[\text{PO}_3(\text{CH}_2)\text{PO}_3]$ для температур от 7К до 250К. Амплитуда BDPA уменьшена в 20 раз.

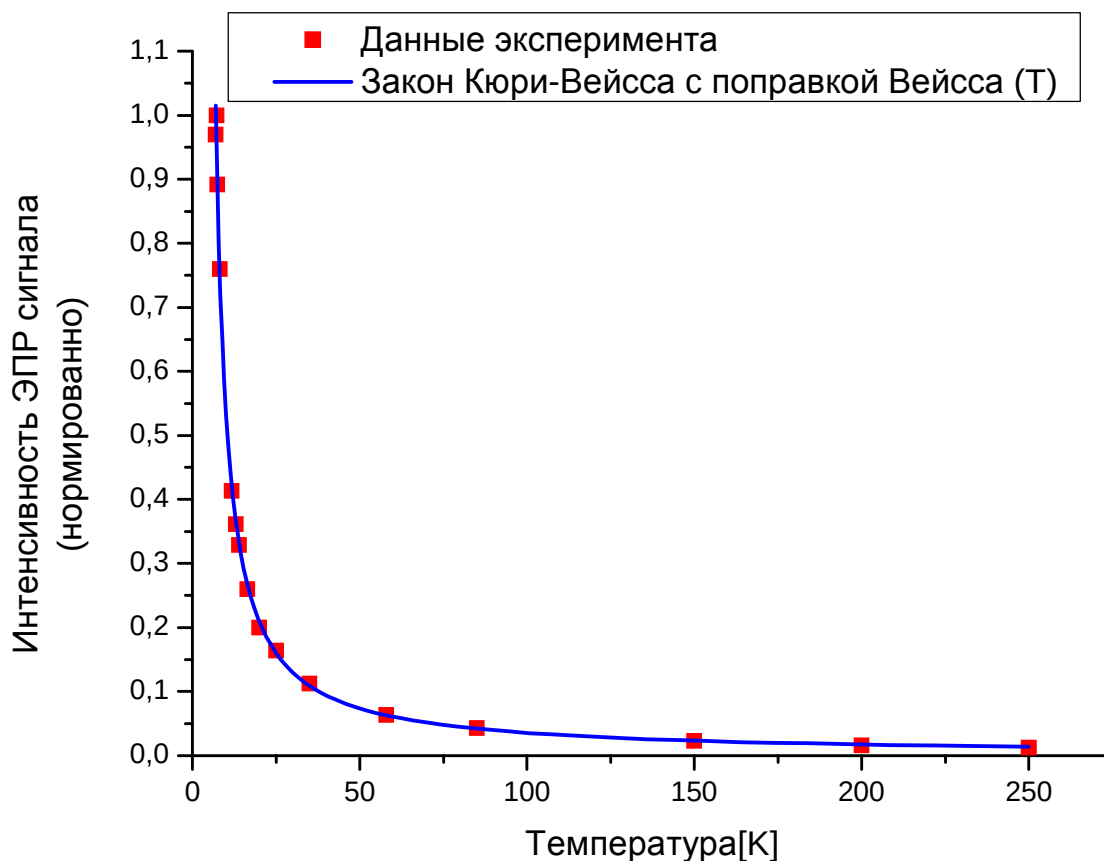


Рис.4 Сравнение температурной динамики интенсивности ЭПР сигнала с модифицированным законом Кюри-Вейсса.

Полученная из данных ЭПР магнитная восприимчивость показана на **рисунке 4**. Как было предложено в [4] магнитная восприимчивость спиновых цепочек с $S = \frac{1}{2}$ может быть описана с использованием закона Кюри-Вейсса, где поправка Вейсса зависит от температуры следующим образом:

$$q_T = \frac{2J'}{k[3 + \exp(-J/kT)]}, \quad (1)$$

где J – внутридимерное обменное взаимодействие, J' – слабые обменные взаимодействия с остальными членами спиновой цепочки.

Под димерным взаимодействием в данном случае следует понимать взаимодействие с ближайшим соседом из спиновой цепочки. Величина обменного взаимодействия, полученная из аппроксимации данных ЯМР [5] составляет $J = 85$ К. Полученная в результате аппроксимации величина слабого обменного взаимодействия составила $J' = 10,8$ К.

Глава 3. Низкотемпературная мессбауэровская спектроскопия.

В первой части данной главы описан созданный криостат замкнутого цикла, предназначенный для мессбауэровских исследований в диапазоне температур от 4,2 до 300 К. Криостат работает по принципу "cryogen-free", т.е. не требует использования жидких хладагентов. Создание низкой температуры на образце осуществляется за счет работы криорефрижератора. Работа двухступенчатого криорефрижератора замкнутого цикла основана на цикле Гиффорда – Макмагона [6] и обеспечивает холодопроизводительность 1 Вт при 4,2 К на второй ступени.

На первом этапе испытаний криостата, была проведена проверка работы криорефрижератора, для чего на первую и вторую ступени криорефрижератора были установлены угольные датчики температур (ТВО). Для снижения теплопритока к датчикам, измерительные и токовые провода, подходящие к датчикам, были закреплены на первой и второй ступенях криорефрижератора на так называемые "тепловые якоря".

Графики изменения температуры от времени на первой и второй ступенях криорефрижератора при захлаживании криостата показаны на **рисунке 5**.

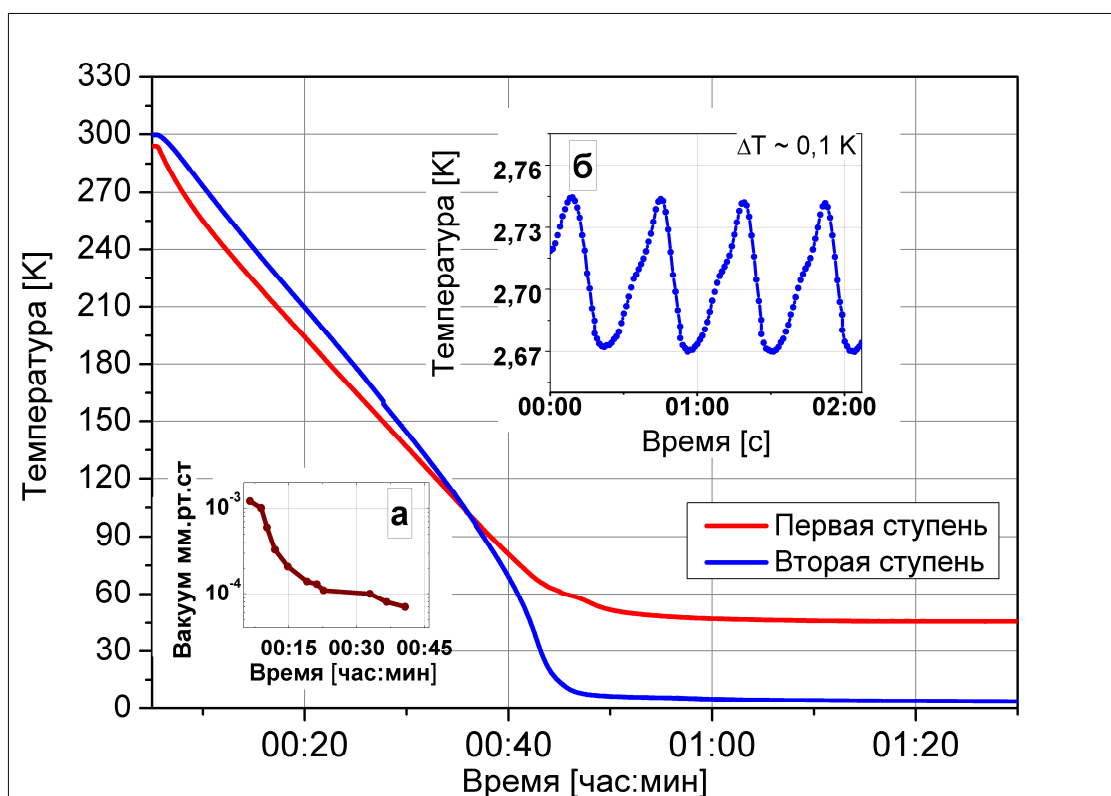


Рис. 5. Зависимость температуры на первой и второй ступенях криорефрижератора от времени при захлаживании. На вставке (а) показана зависимость давления остаточного газа в вакуумном объеме криостата от времени. На вставке (б) показаны пульсации температуры на второй ступени криорефрижератора.

Тестовые эксперименты показали, что необходимое время для достижения температуры 4,2 К на второй ступени криорефрижератора составляет 1 час 10 минут. Дальнейшее снижение температуры до 2,7 К

достигается за 2 часа 20 минут. На вставке (б) показаны пульсации температуры на второй ступени криорефрижератора на уровне температуры 2.7 К (оптические окна для снижения теплопритока были закрыты медными экранами). Пульсации температуры происходят с частотой 2 Гц и являются характерными для всех тепловых машин, основанных на цикле GM.

Вибрации, создаваемые криорефрижератором в процессе работы, являются одним из главных сдерживающих факторов для использования криостатов замкнутого цикла в научных исследованиях. В мессбауэровской спектроскопии наличие даже небольшого уровня вибраций, передаваемых на образец, приводит к заметному уширению резонансных линий и прямо влияет на величину полезного сигнала. В разработанной нами конструкции для устранения эффекта вибраций криостат конструктивно разделен на две части, имеющие независимые виброизолирующие опоры. Охлаждение образца происходит через теплообменный газ (гелий), что исключает механическую связь с рефрижератором.

При проведении тестовых измерений мессбауэровских спектров от ядер ^{57}Fe мы использовали спектрометр MS-1104E. Спектрометр был установлен на отдельный стол, опирающийся на виброизоляционное основание. На столе дополнительно установлены массивные свинцовые плиты.

Тестовые мессбауэровские измерения были проведены на калибровочных образцах α -Fe (фольга металлического железа толщиной 18 мкм, отожженная в водороде). Источник гамма-излучения $^{57}\text{Co(Rd)}$ был расположен вне криостата. Вначале были сняты спектры от образца, расположенного вне криостата на столе, где размещается мессбауэровский спектрометр. Установлено, что при включенном и выключенном криорефрижераторе спектры абсолютно идентичны. Это указывает на хорошую виброизоляцию мессбауэровского спектрометра от криорефрижератора.

На **рисунке 6** приведены мессбауэровские спектры образцов α -Fe внутри криостата, полученные при включенном и выключенном криорефрижераторе для температуры 145 К. Результаты анализа уширения резонансных линий шестилинейного спектра α -Fe для температур 4.2, 5.0 и 145.0 К приведены в **таблице 2**.

Установлено, что на величину уширения линий (по сравнению с исходной шириной линий, измеренной при 300 К при выключенном криорефрижераторе), существенное влияние оказывает давление теплообменного газа. При минимальном давлении (0.01 атм, $T = 5$ К) уширение спектра практически совпадает с уширением в вакууме и находится в пределах (10-15)%. Однако дальнейшее увеличение давления гелия приводит к резкому возрастанию уширения до 39% при ($P = 0.1$ атм, $T = 4.2$ К).

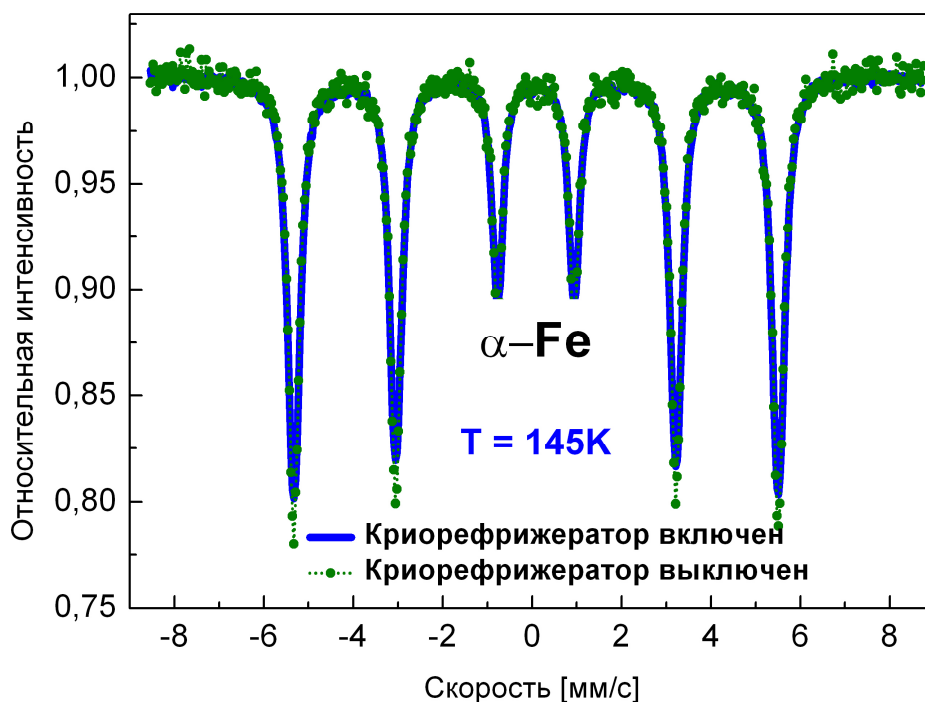


Рис 6. Мессбауэровский спектр α -Fe при $T = 145$ К. При включенном (зеленая линия с точками) и выключенном (синяя сплошная линия) криорефрижераторе.

Температура	Ширина линий (мм/с)	Уширение линий %	[7]	[8]
$T = 300$ К	0.2474	-		
$T = 145$ К ($P = 10^{-5}$ атм.)	0.3198	14.1%	20%	10%
$T = 5$ К ($P = 10^{-2}$ атм.)	0.3226	15.1%		
$T = 4.2$ К ($P = 10^{-1}$ атм.)	0.3913	39.6%		

Таблица 2. Ширина 2-ой и 5-ой резонансной линии в шестилинейном мессбауэровском спектре тестового образца α -Fe при различных температурах и при разном давлении теплообменного газа. В последних двух колонках приведен уровень уширения резонансных мессбауэровских линий наблюдаемый на мессбауэровских криостатах сходной конструкции.

**Таблица 3. Основные технические параметры криостата замкнутого цикла для
мессбауэровской спектроскопии**

НАИМЕНОВАНИЕ	ПАРАМЕТРЫ
1. Криостат	
Габаритные размеры криостата с виброизоляционными опорами (В x Ш x Г), мм	1400 x 1400 x 500
Диаметр окна (наружное / внутреннее), мм	23 / 20
Расстояние между наружными окнами, мм	54
Материал окон	Майлар, оптически прозрачные материалы
Суммарная толщина майларовых окон, мм	0.4
Криорефрижератор	Sumitomo SDRK 408D2
Время непрерывной работы (ограничено ресурсом криорефрижератора), часов	10 000
Холодопроизводительность 1 ступени/ 2 ступени	1 Вт при 4.2 К / 40 Вт при 40 К
2. Блок терморегуляции	
Диапазон рабочих температур	4.2 ÷ 295 К
Точность регулирования температуры, не хуже:	
в диапазоне 4.2 ÷ 50 К	± 0.1 К
в диапазоне 50 ÷ 273 К	± 0.2 К
3. Держатель образца	
Габаритные размеры держателя образца, (В x Ш x Т), мм	29 x 18 x 5
Диаметр образца, мм	≤ 14
Толщина образца, мм	≤ 3

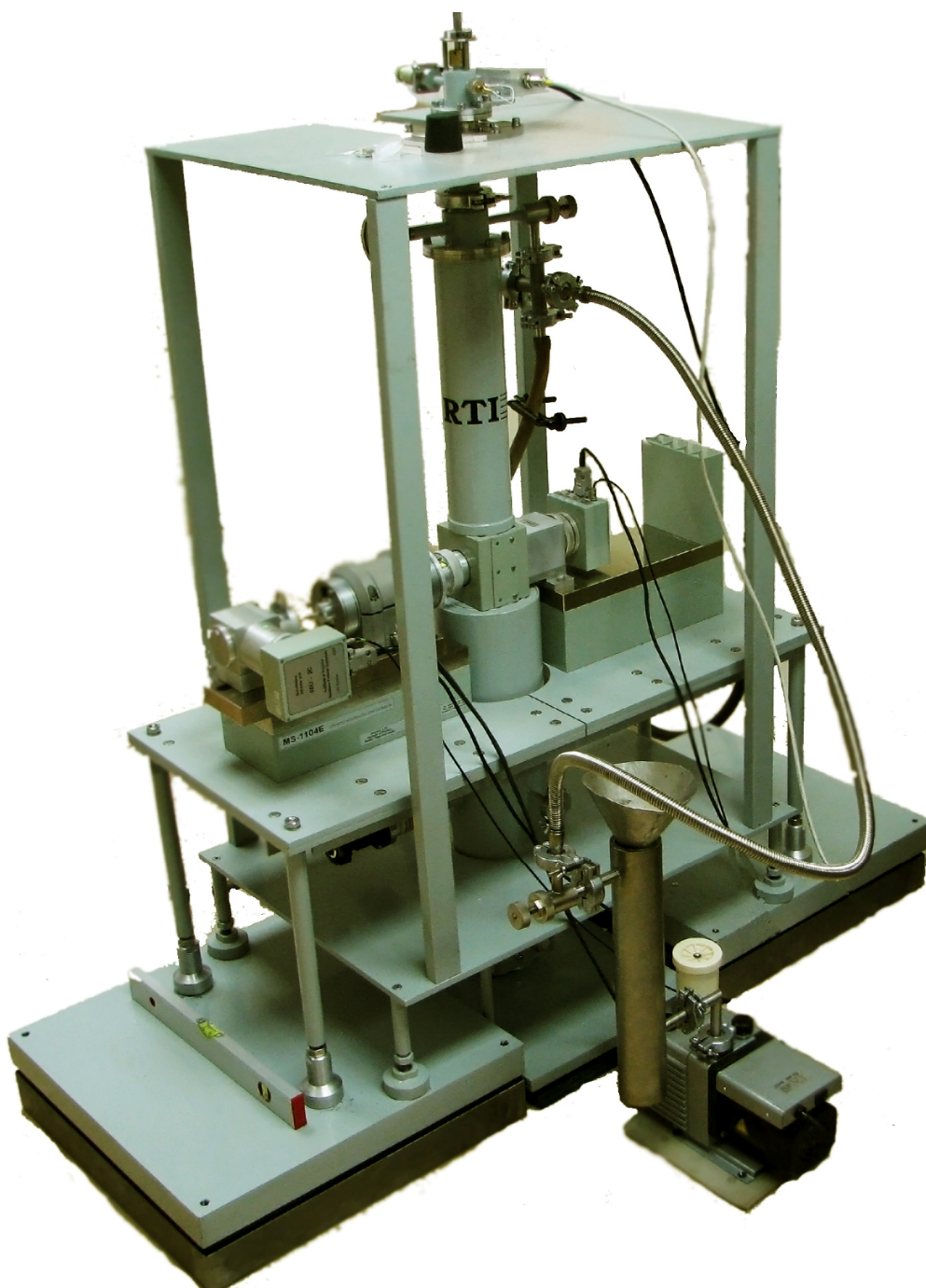


Рис. 7 Криостат замкнутого цикла в сборе со мессбауэровским спектрометром.

Во второй части главы описаны мессбауэровские исследования соединений семейства лангасита: $A_3MFe_3X_2O_{14}$ ($A = Ba, Sr$; $M = Sb, Nb, Ta$; $X = Si, Ge$) в интервале температур от 4.2 до 300 К.

Монокристаллы семейства лангаситов вызывают большой интерес благодаря сильным пьезоэлектрическим свойствам [9] и интересной комбинации люминесцентных, лазерных, нелинейно оптических и преломляющих свойств [10].

В последнее время большой интерес вызывают соединения со структурой лангасита ($La_3Ga_5SiO_{14}$), содержащие магнитные ионы. Сосуществование электрического и магнитного порядков в таких материалах позволяет говорить о них как о мультиферроиках. Первая попытка получить магнитное упорядочение была сделана путем замены в лангасите иона La^{3+} на ион Nd^{3+} или Pr^{3+} [11]. Однако магнитные измерения не обнаружили какого-либо дальнего магнитного порядка вплоть до температуры 45 мК. Неупругое рассеяние нейтронов на $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ показывает магнитное возбуждение, связанное с состоянием спиновой жидкости в анизотропной Кагомо решетке из Nd^{3+} ионов [12,13].

После этого внимание было сосредоточено на соединениях содержащих 3d ионы. Были синтезированы две группы таких соединений: [14,15,9] $A_2^{+3}M^{5+}Fe_3X_2^{4+}O_{14}$ ($A = Ba, Sr, Ca^{2+}$; $M = Sb, Nb, Ta$; $X = Si, Ge$) и недавно открытые $Pb_3Te^{6+}M^{2+}3X_2^{5+}O_{14}$ ($M = Co, Mn$; $X = P, V, As$). В этих соединениях ионы A^{2+}/Pb^{2+} занимают положение 3e, ионы Sb^{5+}/Te^{6+} положение 1a, ионы X^{4+}/X^{5+} положение 2d, и магнитные ионы Fe^{3+}/M^{2+} положение 3f. Ионы 3d полностью занимают 3f тетраэдры - это увеличивает вероятность магнитного упорядочения. Первичные измерения магнитной восприимчивости указали на антиферромагнитное упорядочение в этих соединениях при температурах 7-38 К [9].

Для наших исследований была синтезирована серия железосодержащих лангаситов ($Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$, $Ba_3SbFe_3Ge_2O_{14}$, $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$, $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$, $Sr_3SbFe_3Si_2O_{14}$).

Для изучения магнитных свойств данной серии образцов нами были проведены низкотемпературные мессбауэровские исследования при температурах от 4.2 до 300К. Спектрометр работал в геометрии пропускания при постоянном ускорении источника. Источник гамма-излучения $^{57}Co(Rd)$ был расположен вне криостата, изомерные сдвиги измерялись относительно металлического α -Fe при комнатной температуре.

При комнатной температуре для всех образцов исследованной серии характерно наличие одного квадрупольного дублета в мессбауэровском спектре. Квадрупольный дублет сохраняется при снижении температуры вплоть до гелиевых температур. В области 25 - 37 К (в зависимости от состава образца) интенсивность дублета снижается и на смену ему приходит шестилинейный мессбауэровский спектр, обусловленный магнитным сверхтонким взаимодействием.

Расщепление мессбауэровских спектров и форма резонансных линий свидетельствуют о появлении дальнего магнитного упорядочения ионов Fe^{3+} . На **рисунке 8** приведены мессбауэровские спектры соединения $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ в области магнитного упорядочения, представленная температурная эволюция характерна для всех соединений исследованной серии.

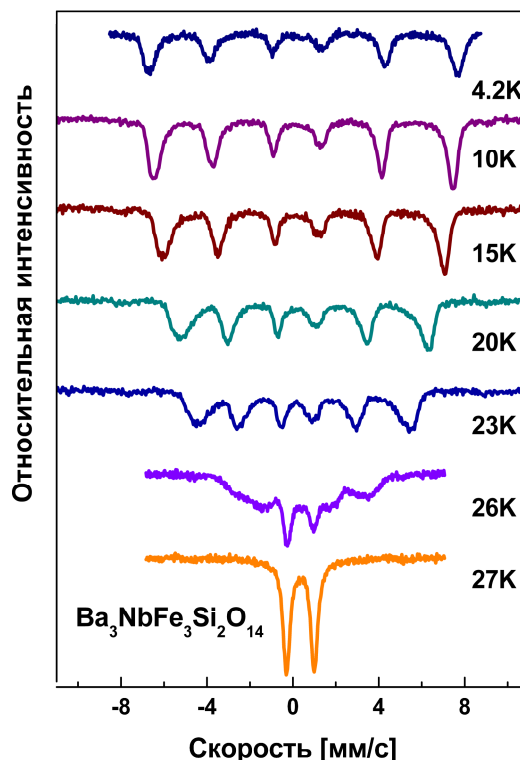


Рис. 8 Мессбауэровские спектры кристалла $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ в области магнитного упорядочения.

Из анализа мессбауэровских спектров, для всех соединений были получены зависимости сверхтонкого магнитного поля H_{hf} на ядрах железа от температуры (**Рис.9**), по которым можно определить температуру перехода кристалла из парамагнитного состояния в антиферромагнитное. Температурная зависимость сверхтонкого магнитного поля H_{hf} типична для трехмерного магнитного упорядочения и показывает, что переход в парамагнитное состояние вблизи T_N является переходом второго рода. Мы описали зависимость сверхтонкого магнитного поля от температуры $H_{hf}(T)$ вблизи T_N уравнением для критических индексов [18]:

$$H_{hf}/H_0 = (1 - T/T_N)^b \quad (2)$$

и определили значения T_N и b для всех образцов. Полученные таким образом данные о температурах Нееля и критических индексах приведены для всей серии исследованных образцов собраны в **таблице 4**. В соответствии с теорией

[16,17] величина $\beta = 0.30$ является типичной характеристикой Гейзенберговского трехмерного магнетика.

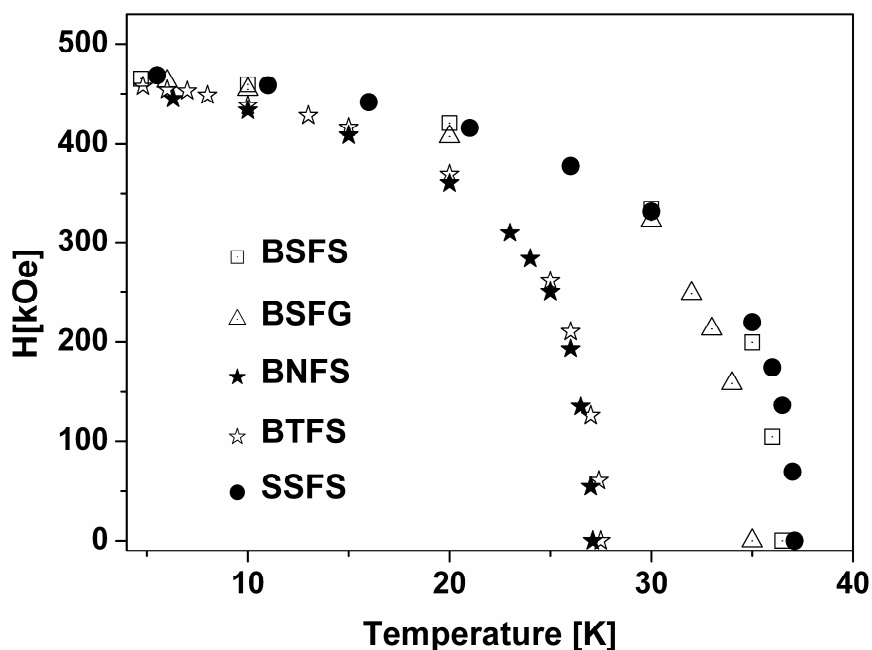


Рис. 9 Сверхтонкие магнитные поля на ядрах железа для всей серии исследованных соединений по данным мессбауэровской спектроскопии.

Кристалл	T_N , K	β	φ	θ_D , K
$Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$	36.1	0.3	44.0	230
$Ba_3SbFe_3Ge_2O_{14}$	35.0	0.3	41.9	220
$Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$	27.1	0.3	44.9	300
$Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$	27.2	0.3	45.0	280
$Sr_3SbFe_3Si_2O_{14}$	37.1	0.3	42.9	310

Таблица 4 Основные параметры семейства кристаллов семейства лангасита. T_N – температура Нееля, β – критический индекс, φ – угол между магнитным моментом железа и осью ГЭП, θ_D – температура Дебая.

В третьей части главы описан магнитный фазовый переход в соединении $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. Особый интерес вызвало исследование данного образца нашей серии, по причине обнаружения в нем неэквивалентных позиций ионов железа в магнитно-упорядоченной области.

Различия в форме резонансных линий (ширина и интенсивность) в правой и левой частях спектра может указывать на существование нескольких неэквивалентных позиций железа. Для описания спектра мы применяли различные модели, однако наилучшее соответствие эксперименту было получено в случае с двумя магнитными подрешетками (**Рис 10**). Величины сверхтонких магнитных полей на ядрах железа H_{hf} , изомерные сдвиги d и квадрупольные расщепления ϵ для ионов железа в двух подрешетках при температуре 4.2 К приведены в **Таблице 5**. Из отношения площадей под резонансными линиями было установлено, что две неэквивалентные позиции заполнены железом в соотношении $\sim 1 : 2$.

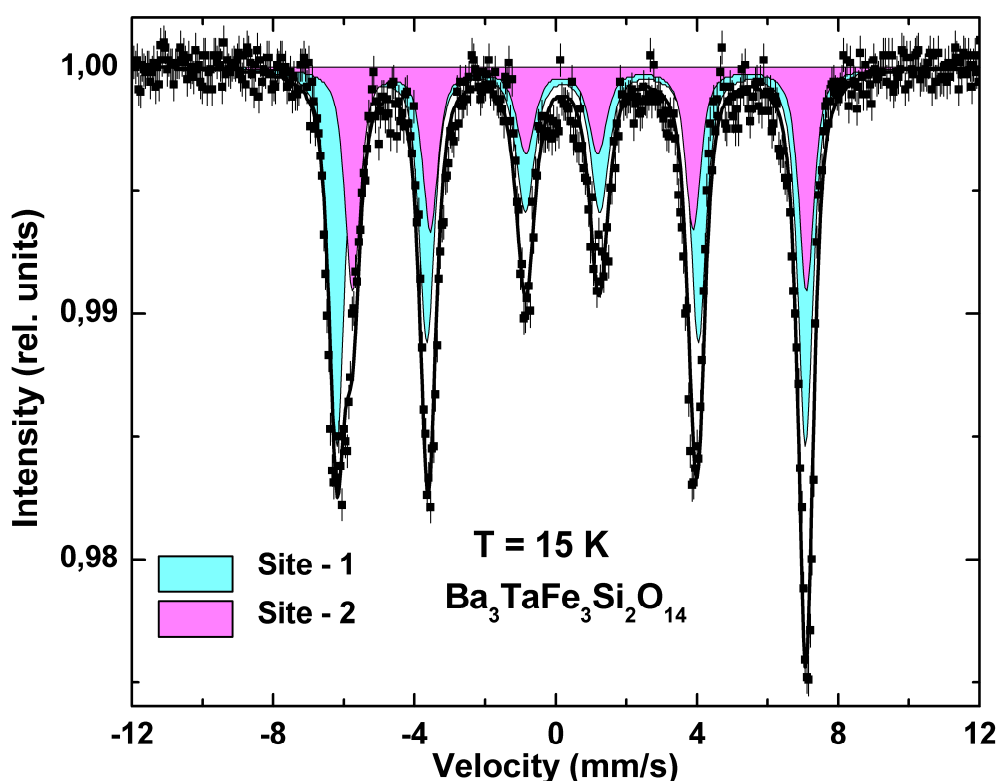


Рис. 10 Мессбауэровский спектр $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ при температуре 15K. Обработка спектра в модели двух магнитных компонент показана сплошной линией. Голубым и розовым цветом показаны резонансные линии отвечающие позициям 1 и 2 соответственно.

Позиция Fe	H_{hf} , Тл	e , мм/с	d , мм/с	S , %
Позиция-1	45.9(1)	0.361(5)	0.309(5)	66(2)
Позиция-2	44.0(1)	0.253(5)	0.387(5)	34(2)

Таблица 5. Сверхтонкие параметры для двух неэквивалентных позиций железа в соединении $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ полученные из мессбауэровского спектра при температуре 4.2 К.

H_{hf} – сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe , e - квадрупольное расщепление, δ - изомерный сдвиг, S – относительная площадь магнитных компонент.

При температуре 4.2 К сверхтонкое магнитное поле H_{hf} выходит на насыщение в обеих подрешетках и его величины составляют 45.9 и 44.0 Тл. Такие величины сверхтонкого магнитного поля H_{hf} характерны для высокоспинового (HS) состояния ионов железа Fe^{3+} в тетраэдрическом кислородном окружении с сильной Fe-O ковалентной связью [20,21]. На HS- Fe^{3+} состояние с сильной ковалентностью также указывает величина изомерного сдвига d (Таблица 5).

Величина квадрупольного расщепления e для обеих неэквивалентных позиций железа меньше, чем эта величина в парамагнитной области ($e \sim 1.3$ мм/с) и температурное поведение $e(T)$ между 4.2 К и T_N различно для двух неэквивалентных позиций железа.

Из величины квадрупольного сдвига при температуре 4.2 К мы определили угол j между направлением магнитного момента железа и главной осью градиента электрического поля. Для двух неэквивалентных позиций железа эти углы оказались очень близки: $j_1 = 43.85^\circ$ и $j_2 = 47.06^\circ$, а средняя величина угла близка к 45° (Рис. 11). С ростом температуры величина угла j ведет себя различно для двух позиций железа: увеличивается для одной позиции и снижается для другой. Графики $j_1(T)$ и $j_2(T)$ пересекаются при температуре $T_{\text{теор}} \approx 9$ К, и с увеличением температуры для 20К величины составляют уже $j_1 = 48.54^\circ$ и $j_2 = 37.70^\circ$. Таким образом, в температурном интервале от 4.2 до 25 К, наблюдается фазовый переход, связанный со спиновой переориентацией, при котором магнитные моменты железа в двух неэквивалентных позициях поворачиваются на угол 11° в противоположных направлениях.

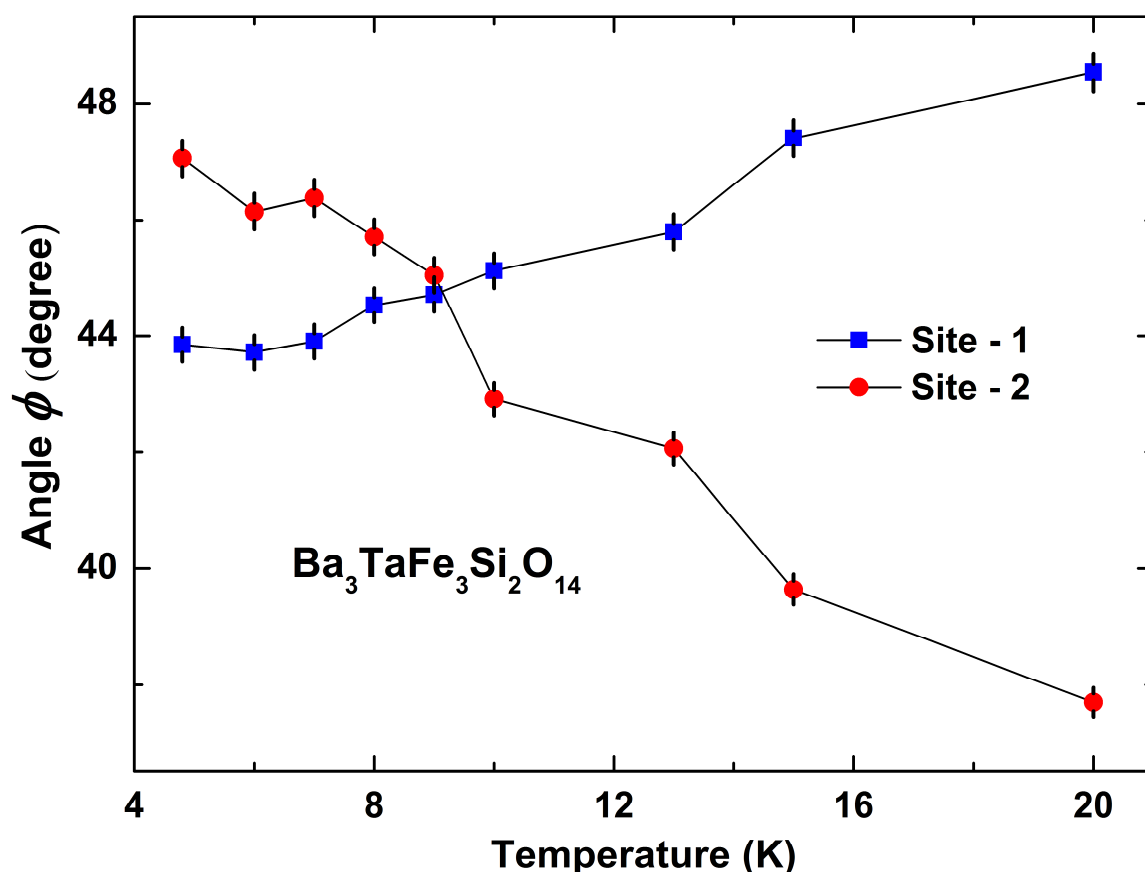


Рис. 11. Температурная зависимость угла j между магнитными моментами железа и осью ГЭП для двух неэквивалентных позиций Fe в соединении $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

Подводя итог можно утверждать, что полученные мессбауэровские данные говорят о наличии двух позиций железа в кристалле $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ при температуре $T < T_N$ и одной позиции при $T > T_N$. Такой эффект может быть связан со структурным фазовым переходом индуцированным магнитным переходом. Возможные структурные фазовые переходы в соединениях семейства лангаситов были обсуждены в [19]. Переход из тригональной симметрии (пространственная группа $R\bar{3}21$) в моноклинную (пространственная группа $A2-C2$) впервые был обнаружен в кристалле $\text{La}_3\text{SbZn}_3\text{Ge}_2\text{O}_{14}$ при понижении температуры и в кристаллах $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ and $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ под давлением [19].

Основные результаты и выводы

1) Разработан и изготовлен проточный криостат для ЭПР спектроскопии в области температур от 7 до 300 К. В оригинальной конструкции предложено использовать обратный поток гелия для охлаждения экрана, что является ключевым для достижения гелиевых температур. Предложенная система управления температурой образца посредством регулировки давления гелия на выходе из криостата позволяет существенно снизить расход гелия. Достигнутые параметры криостата находятся на уровне лучших мировых аналогов, а величина расхода гелия является самой низкой для криостатов такого типа. На данную конструкцию криостата получен патент [22].

2) Проведены ЭПР исследования соединения $\text{Cu}_2(\text{PO}_3)_2\text{CH}_2$ в интервале температур от 7 до 250 К. Установлено, что резкий рост интенсивности ЭПР сигнала наблюдается ниже 60 К, что подчеркивает важность охлаждения образца до гелиевых температур. Определен g – фактор Ланде. Получена величина интеграла обменного взаимодействия ионов Cu^{2+} с ионами из второй координационной сферы.

3) Разработан и изготовлен криостат замкнутого цикла, предназначенный для мессбауэровской спектроскопии с минимальным уровнем вибраций. Широкий диапазон рабочих температур (от 4.2 до 300 К) позволяет использовать криостат для исследования магнитных, структурных и электронных превращений в различных материалах.

* Использование двух независимых демпфирующих систем, позволило уменьшить вибрационное уширение резонансных мессбауэровских линий до уровня 10-15% при 5 К, что соответствует или даже превосходит уровень лучших мировых аналогов криостата.

* Накопленный при создании криостата опыт позволяет создавать безжидкостные криостаты аналогичного типа для различных областей физики, требующих использования криогенных температур [23].

4) В интервале температур 4.2 - 300 К проведены мессбауэровские исследования новой группы соединений семейства лангасита, содержащих железо $\text{A}_3\text{MFe}_3\text{X}_2\text{O}_{14}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$; $\text{M} = \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$). Во всех соединениях впервые установлено появление дальнего магнитного порядка в низкотемпературной области. Определены температуры Нееля и критические индексы магнитного фазового перехода. Температуры Нееля для исследованных кристаллов лежат в интервале от 27 до 37 К, что подчеркивает важность достижения самых низких температур при изучении магнитных свойств.

5) Из низкотемпературных мессбауэровских спектров кристалла $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ обнаружено расщепление позиций железа на две магнитные подрешетки. Установлено, что этот эффект связан со структурным фазовым переходом, индуцированным магнитным упорядочением при $T < 27$ К.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1] Catalog Laboratory Cryostats Oxford Instruments.
- [2] A. Lundin, A. Roland, A Simple Device to Maintain Temperature in the Range 4.2–100 K for EPR Measurements, *Jornal of Magnetic Resonance* 8, 70-73 (1972).
- [3] website www.oxford-instruments.com, Oxford Instruments ESR 900 helium flow cryostat.
- [4] O. Mentre, El.M. Ketatni, M. Colmont, M. Huve , F. Abraham, V. Petrice, Structural Features of the Modulated $\text{BiCu}_2(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_6$ Solid Solution; 4-D Treatment of $x = 0.87$ Compound and Magnetic Spin-Gap to Gapless Transition in New Cu^{2+} Two-Leg Ladder Systems, *J. Am. Chem. Soc.* (2006).
- [5] A.Gippius, E. Morozova, M. Baenitz, W. Schnelle, W. Liu, Y. Huang, M. Schmitt, H. Rosner, NMR Study of low dimensional spin system $\text{Cu}_2[\text{PO}_3(\text{CH}_2)\text{PO}_3]$. 8th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors. Dresden. July 9-14 (2006).
- [6] Gifford W. E. // Cryogenic Engineering Conference 1965 The Gifford-McMahon cycle.
- [7] Alonzo G., Consiglio M., Gionfriddo N., //Hyperfine Interactions (1989) 46 p. 703-706.
- [8] website: www.cryoindustries.com/moss.htm ,Cryo Industries manufactures closed cycle and open cycle Mossbauer cryogenic workstations.
- [9] Ivanov V. Yu, Mukhin A. A., Prokhorov A. S., and Mill B. V., *Solid State Phenomena*, **152-153** (2009) 299.
- [10] Marty K., Simonet V., Bordet P., Ballou R., Lejay P., Isnard O., Ressouche E., Bourdarot F., Bonville P., *J. of Magn. Magn. Mater.*, **321** (2009) 1778.
- [11] Bordet P., Gelard I., Marty K., Ibanez A., Robert J., Simonet V., Canals B., Ballou R., and Lejay P., *J. Phys. Conden. Matter.*, **18** (2006) 5147.
- [12] Robert J. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **96** (2006) 197205.
- [13] Robert J. et al., *Physica B*, **365-386** (2006) 72.
- [14] Mill B. V., Belokoneva E. L., and Fukuda T., *Russian J. Inorg. Chem.*, **43** (1998) 1168.
- [15] Marty K., Simonet V., Ressouche E., Ballou R., Lejay P., Bordet P., *Phys. Rev. Lett.*, **101** (2008) 247201.
- [16] De Jongh L. J., *Magnetic properties of layered transition metal compounds*, ed. by L.J.de Jongh. Kluver, Academic Publishers, Netherlands, (1990) p. 1-51.
- [17] Renard J. P., *Organic and Inorganic Low-Dimensional Crystalline Materials*. ed. by P.Delhaes and M.Drillon.Plenum Press, N.Y., London, (1987) p. 125.
- [18] И.С. Любутин, Т.В. Дмитриева, Типы и размерность магнитного порядка в высокотемпературных сверхпроводниках системы $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$: ЖЭТФ, 105, 1994, стр. 954-966.
- [19] Mill B. V., Maksimov B. A., Pisarevsky Yu. V., Daniliva N. P., Pavlovskaya A., Werner S., and Schneider J., *Crystallography Reports* **49** (2004) 60.
- [20] Lyubutin I. S., *Magnetism and Crystal Chemistry of Iron Garnets Studied by Mossbauer Spectroscopy* (Review), Proc. of the Intern. Conf. on the Applications of the Mossbauer Effect, Tihany, Hungary, (1969) p. 467-489.
- [21] Lyubutin I. S., Makarov E. F., and Povitskii V. A., *Magnetic and electric hyperfine interactions of Fe-57 nuclei in $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ compounds*, Journal of Symposium of the Faraday Society, **#1** (1967) 31.
- [22] Патент на полезную модель № 65194
- [23] E. Demikhov, E. Kostrov, V. Lysenko, N. Piskunov, and V. Troitskiy, “8 T Cryogen Free Magnet With a Variable Temperature Insert Using a Heat Switch”,.IEEE TRANSACTION ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY, vol. 20, No. 3, 612-616, June 2010.

Основные результаты диссертации изложены в работах:

1. Демихов Е.И., Мелетов К.П., Гиппиус А.А., **Наумов П.Г.**; "Гелиевый проточный криостат для ЭПР спектрометра". // ПТЭ 2008 №6, стр. 141-142.
2. **Наумов П.Г.**, Любутин И.С., Фролов К.В., Демихов Е.И.; «Криостат замкнутого цикла для оптической и мёссбауэровской спектроскопии в диапазоне температур 4.2-300 К». // ПТЭ 2010 №5, стр 158-164.
3. *Lyubutin I.S., Naumov P.G., Mill B.V.*; «Magnetic Transition and Spin Rotation in New Multiferroic $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ observed by the Mössbauer Spectroscopy». // Euro Physics Letters 2010 (90) 67005.
4. **Наумов П.Г.**, Демихов Е.И., Любутин И.С., Фролов К.В., Милль Б.В. «Магнитные свойства кристаллов семейства лангаситов, содержащих железо, по данным мессбауэровской спектроскопии». // Письма в ЖЭТФ 2010 (готовится к печати).
5. **Наумов П.Г.**, Фролов К.В., Демихов Е.И., Любутин И.С. «Криостат замкнутого цикла для мёссбауэровской спектроскопии в диапазоне температур 4.2-300 К». // XI Международная конференция «Мёссбауэровская спектроскопия и ее применения», ICMSA-2009, Екатеринбург, 1-5 июня 2009. Тезисы стр. 182
6. **Наумов П.Г.**, Демихов Е.И., Любутин И.С., Фролов К.В., Милль Б.В. «Низкотемпературные магнитные свойства кристаллов семейства лангаситов по данным мессбауэровской спектроскопии». // XXXV Совещание по Физике Низких Температур (НТ-35). Черногоровка, 29.09-02.10.2009, Тезисы, стр. 169
7. **Наумов П.Г.**, Любутин И.С., Фролов К.В., Милль Б.В., Демихов Е.И.. «Мессбауэровская спектроскопия кристаллов семейства лангаситов, содержащих ионы железа». // VII Национальная конференция "Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии" (РСНЭ-НБИК 2009), Москва, РНЦ КИ – ИК РАН, 16-21 ноября 2009. Тезисы стр. 359
8. Фролов К.В., **Наумов П.Г.**, Любутин И.С., Демихов Е.И. «Безжидкостной криостат замкнутого цикла для оптических, рентгеновских и мёссбауэровских исследований». // VII Национальная конференция "Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии" (РСНЭ-НБИК 2009), Москва, РНЦ КИ, 16-21 ноября 2009. Тезисы стр. 618.
9. *Lyubutin I.S., Naumov P.G., Demikhov E.I., and Mill B.V.* «Low temperature Mossbauer study of the new iron contained crystals with langasite-type structure». // 5 – я международная конференция «Функциональные Материалы» ICFM' 2009, 5-10 октября 2009. Крым, Партенит, Украина, Тезисы стр. 220.
10. **Naumov P.G.**, *Lyubutin I.S., and B. V. Mill.* «Spin Rotation in Helical Magnetic Structure of New Multiferroic $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ». // Международный симпозиум и летняя школа «Ядерный магнитный резонанс в конденсированных средах» 28 июня–2 июля 2010 г., Санкт-Петербург, Тезисы стр. 101.
11. **Наумов П.Г.**, Фролов К.В., Демихов Е.И., Любутин И.С. «Криостат замкнутого цикла для мёссбауэровской спектроскопии в диапазоне температур 4.2-300 К» // Труды конференции – конкурса молодых физиков, Москва 19 апреля 2010 «Физическое образование в вузах» Т.16, № 1, 2010.