

ISSN 0044-4510

Том 164, Выпуск 4

Октябрь 2023



ЖУРНАЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ и ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

www.sciencejournals.ru

Специальный выпуск, посвященный 95-летию Л.А.Прозоровой
Выпускающие редакторы:
А.И. Смирнов, С.С.Сосин



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЖУРНАЛ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

ОСНОВАН В МАРТЕ 1873 ГОДА

ТОМ 164, ВЫПУСК 4 (10)

ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

ОКТАБРЬ 2023

МОСКВА

РАН

ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ ПОД РУКОВОДСТВОМ ОТДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК РАН

СОДЕРЖАНИЕ

К 95-летию Людмилы Андреевны Прозоровой	От Редакции	489
Передача спинового момента и нелинейный квантовый электронный транспорт в киральных гелимагнетиках	Устинов В. В., Ясюлевич И. А.	491
Брэгговские резонансы в мультиферроидном кристалле с двойной нелинейностью	Морозова М. А., Матвеев О. В., Романенко Д. В., Никитов С. А.	503
Магнитостатический механизм нарушения киральной симметрии в многослойных магнитных структурах	Кузнецов М. А., Фраерман А. А.	514
Распространение лазерно-индуцированного пакета магнитостатических волн в псевдо-спиновом клапане в присутствии спиновой накачки	Федянин А. Е., Хохлов Н. Е., Калашникова А. М.	526
Дисперсионное соотношение в аморфных ферромагнетиках	Григорьев С. В., Азарова Л. А., Пшеничный К. А., Утесов О. И.	538
Антиферромагнитный экситонный диэлектрик	Вальков В. В.	550
Оптический линейный дихроизм в ab -плоскости ферробората $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$	Болдырев К. Н., Диаб М., Гудим И. А., Попова М. Н.	563
Об опрокидывании подрешёток в спиральных магнетиках	Готовко С. К., Марченко В. И.	569
Структурный беспорядок, теплоемкость и магнитные переходы в Cu_2FeBO_5	Гохфельд Ю. С., Казак Н. В., Бельская Н. А., Молокеев М. С., Гудим И. А., Кондратьев О. А., Еремин Е. В., Князев Ю. В., Великанов Д. А., Овчинников С. Г.	571
Тонкая структура мультиплетов Fe^{2+} , магнитная анизотропия и взаимосвязь магнитных и электрических структур в $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$	Еремин М. В., Васин К. В., Нурмухаметов А. Р.	584
Низкоразмерный магнетизм в намибите $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$	Шванская Л. В., Бушнева Т. Д., Иванова А. Г., Пчелкина З. В., Васильчикова Т. М., Волкова О. С., Васильев А. Н.	599
Стабилизированные полем магнитные фазы в треугольном антиферромагнетике $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$	Сахратов Ю. А., Свистов Л. Е., Рейес А. П.	607

Роль вакансий в спин-жидкостной модели Яо–Ли	Поляков В. А., Перкинс Н. Б.	615
Магнитный резонанс в квазидвумерном антиферромагнетике на квадратной решетке $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$	Глазков В. Н., Красникова Ю. В., Родыгина И. К., Хеммида М., Хирле М., Круг фон Нидда Х.-А., Масуда Т.	626
Магнитные свойства двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$	Попов Д. В., Батулин Р. Г., Черосов М. А., Яцык И. В., Чупахина Т. И., Деева Ю. А., Фазлижанов И. И., Еремина Р. М., Маити Т.	643
Особенности поведения линии ЭПР ($g \approx 4.3$) в магнитных наногранулярных композитах	Дровосеков А. Б., Крейнс Н. М., Зигануров Д. А., Ситников А. В., Николаев С. Н., Рыльков В. В.	650
Магнитооптическая керр-спектроскопия нанокompозитов	Ганьшина Е. А., Гаршин В. В., Перова Н. Н., Припеченков И. М., Юрасов А. Н., Яшин М. М., Рыльков В. В., Грановский А. Б.	662
Фононы, магноны и экситоны в нецентросимметричном магнитоэлектрике–антиферромагнетике CuV_2O_4	Писарев Р. В., Дубровин Р. М.	673

DOI: 10.31857/S0044451023100012
EDN: XOGUYB



Фото из семейного архива Л.А.Прозоровой

К 95-летию Людмилы Андреевны Прооровой

ОТ РЕДАКЦИИ

Этот выпуск ЖЭТФ посвящен 95-летию со дня рождения выдающегося физика-экспериментатора, члена-корреспондента РАН, Людмилы Андреевны Прозоровой.

Людмила Андреевна проработала в Институте физических проблем им. П. Л. Капицы РАН 60 лет. Ей принадлежат многие пионерские результаты в области спиновой динамики магнитных кристаллов. Основополагающие работы по антиферромагнитному резонансу, параметрическому возбуждению спиновых волн в антиферромагнетиках и сильно нелинейным спин-волновым режимам, магнитным возбуждениям в низкоразмерных и фрустрированных магнетиках принесли ей широкую известность в сообществе исследователей магнитных явлений. Работы Людмилы Андреевны всегда отличались оригинальностью, надежностью и яркостью результатов. Они отмечают основные этапы развития науки о магнетизме конденсированного состояния от классических исследований структуры антиферромагнитного упорядочения и спектров спиновых волн до исследования систем с сильными квантовыми флуктуациями, сложными неколлинеарными и несоизмеримыми структурами, необычными нелинейными эффектами. Многие из ее работ были опубликованы в ЖЭТФ. Она воспитала когорту учеников, работающих в ИФП и других институтах и университетах, ее авторитет среди коллег всех поколений был очень высоким. В этом выпуске ЖЭТФ мы публикуем последние работы коллег и учеников Людмилы Андреевны по изучению спиновой динамики и магнитных свойств вещества. Мы благодарим всех авторов, которые приняли участие в создании юбилейного выпуска ЖЭТФ.

EDITORIAL

This issue is dedicated to the 95th anniversary of the birth of the outstanding experimental physicist, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, Ludmila Andreevna Prozorova.

For 60 years Ludmila Prozorova worked at the Kapitza Institute for Physical Problems. She owns a number of pioneering results in the field of spin dynamics in magnetic crystals. Her fundamental research on antiferromagnetic resonance, parametric excitation of spin waves in antiferromagnets and strongly nonlinear spin-wave regimes, and magnetic excitations in low-dimensional and frustrated magnets is broadly recognized by the scientific community. Her work has invariably been distinguished by originality, reliability, and brightness of results; it is representative of the major stages in the development of condensed matter magnetism, from classical antiferromagnets and spin-wave spectra to strongly fluctuating quantum systems, complex noncollinear and incommensurate structures, and nonconventional nonlinear effects. Many of her studies were published in JETP. She has brought up a cohort of students, currently working at the Kapitza Institute and other research centres and universities, and her authority among colleagues of all generations is very high. In this issue of JETP, we publish the recent studies of Ludmila Prozorova's colleagues and students who continue work on spin dynamics and magnetic properties of matter. We are grateful to all contributors to this anniversary issue of the Journal.

ПЕРЕДАЧА СПИНОВОГО МОМЕНТА И НЕЛИНЕЙНЫЙ КВАНТОВЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ В КИРАЛЬНЫХ ГЕЛИМАГНЕТИКАХ

В. В. Устинов^{a,b*}, И. А. Ясюлевич^{a}**

^a *Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620137, Екатеринбург, Россия*

^b *Институт естественных наук и математики,
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 1 марта 2023 г.,
после переработки 20 марта 2023 г.
Принята к публикации 22 марта 2023 г.

Построена нелинейная теория электрического сопротивления киральных гелимагнетиков, в которых при протекании электрического тока из-за эффекта переноса спинового момента изменяется форма и возникает вращение спирали намагниченности. Показано, что при возникновении вращения спиновой спирали под действием протекающего электрического тока электросопротивление гелимагнетика будет всегда меньше сопротивления гелимагнетика, в котором спиновая спираль неподвижна. Обнаружено, что вольт-амперная характеристика гелимагнетика при наличии эффекта переноса спинового момента из системы электронов проводимости в систему локализованных электронов может быть существенно нелинейной. Предсказана возможность существования в гелимагнетиках явления спиновой электрической бистабильности, когда спиновый вклад в электросопротивление гелимагнетика может принимать два разных значения при одном и том же значении протекающего через гелимагнетик тока. Продемонстрирована возможность реализации в гелимагнетиках состояний с отрицательным дифференциальным электросопротивлением.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой

DOI: 10.31857/S0044451023100024
EDN: XLKXDH

1. ВВЕДЕНИЕ

В известных экспериментах Штерна и Герлаха (ШГ) [1], ставших фундаментом квантовой физики спиновых явлений, было блестяще продемонстрировано влияние неоднородного магнитного поля, создаваемого внешними источниками, на движение обладающих спином частиц. Носителями спина в экспериментах ШГ выступали свободно движущиеся в вакууме атомы серебра. Естественно предположить, что движение обладающих спином электронов проводимости в проводящем твердом теле, по-

мещенном в неоднородное внешнее магнитное поле, будет управляться теми же квантовыми эффектами, которые впервые наблюдали ШГ. Также можно ожидать, что квантовые спиновые эффекты типа наблюдавшихся в экспериментах ШГ будут определять электрические свойства проводящих магнитных материалов с неоднородным магнитным порядком. В таких материалах определяющую роль может играть не внешнее неоднородное магнитное поле, а неоднородное внутреннее эффективное поле, создаваемое обменным взаимодействием электронов проводимости и электронов внутренних оболочек атомов, спиновые моменты которых формируют неоднородную намагниченность. Таким образом, квантовые спиновые эффекты типа описанных в работе ШГ можно ожидать обнаружить в так называемых модулированных, или длиннопериодических, магнитных структурах кристаллов [2], магнит-

* E-mail: ustinov@imp.uran.ru

** E-mail: yasyulevich@imp.uran.ru

ный порядок в которых существенно неоднороден.

Важнейшими представителями таких магнитно-неоднородных структур выступают гелимагнетики. Это особый класс магнетиков, демонстрирующих «спиральное» магнитное упорядочение атомов, обладающих нескомпенсированным спиновым моментом. Спиральное магнитное упорядочение реализуется в тяжелых редкоземельных металлах (Eu, Dy, Ho, Tb), в большом классе проводящих кубических магнетиков без центра инверсии (MnSi , $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$, $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$, $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$, FeGe , MnGe , $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$, $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}$) и ряде других соединений (см., например, обзоры [3, 4]). В проводящих гелимагнетиках в качестве неоднородного поля, действующего на спин электронов проводимости, можно рассматривать поле, создаваемое спиновыми моментами локализованных электронов, возникающее за счет s - $d(f)$ обменного взаимодействия. В работах авторов настоящей статьи [5, 6] было показано, что учет квантового характера спина электронов проводимости, движущихся в неоднородном поле обменного происхождения, приводит к возникновению квантовой добавки к классической силе Лоренца, действующей на электроны проводимости и предопределяющей существование новых квантовых эффектов в спиновом транспорте в гелимагнетиках. Следствием влияния этой квантовой добавки на движение носителей заряда и спина в гелимагнетиках является рост их электросопротивления и существование электрического магнито-кирального эффекта Штерна–Герлаха — эффекта зависимости магнетосопротивления гелимагнетика от его киральности и взаимной ориентации внешнего магнитного поля и электрического тока, текущего вдоль оси магнитной спирали.

Рост электросопротивления при фазовом переходе в геликоидальное магнитное состояние был экспериментально обнаружен довольно давно (см., например, работу [7]), тогда как экспериментальные свидетельства существования в гелимагнетиках электрического магнито-кирального эффекта ШГ были получены только в последние годы [8–11]. Магнитотранспортные свойства спиновых клапанов, содержащих нанослой металлических гелимагнетиков Dy и Ho, изучены в серии работ [12–19].

На электрические свойства проводящих гелимагнетиков существенное влияние будет оказывать еще один квантовый эффект, известный как «передача спинового момента» (PCM) (в англоязычной литературе — «Spin Transfer Torque» (STT)). Эффект PCM в гелимагнетиках может проявляться как движение спиновой спирали под действием протекаю-

щего электрического тока в виде ее гармонического вращения вокруг собственной оси. Эффект PCM в гелимагнетиках изучался теоретически методами численного моделирования [20–23] и аналитически [24, 25]. Теоретический анализ показал, что протекание электрического тока в гелимагнетике вдоль оси магнитного геликоида может вызвать вращение спиновой спирали вокруг ее оси, а также изменение формы спирали, в частности, трансформацию простой спирали в коническую. Экспериментально движение спиновой спирали, индуцированное электрическим током, было обнаружено в последние годы в киральном гелимагнетике FeGe [26] и в неколлинеарном антиферромагнетике Mn_3Sn [27].

Влияние PCM на изменение конфигурации спирали намагниченности гелимагнетика при протекании через него электрического тока естественным образом приведет к изменению воздействия неоднородного обменного поля на движение электронов. В этой связи возникает необходимость в детальном изучении спинового электронного транспорта в гелимагнетиках под влиянием неоднородных обменных полей в условиях действия эффекта передачи спина.

В настоящей работе теоретически решается задача нахождения электросопротивления гелимагнетика, обусловленного действием на электроны проводимости неоднородного обменного поля, которое создается упорядоченными в спираль спиновыми моментами локализованных электронов, с учетом передачи спинового момента из системы электронов проводимости в спиновую систему магнитной спирали.

В основу рассмотрения положено квантовое кинетическое уравнение для спиновой функции распределения, из которого получено уравнение движения для плотности намагниченности электронов проводимости $\mathbf{m}$, в котором фигурирует величина намагниченности магнитной спирали $\mathbf{M}$, определяющая эффективное неоднородное поле обменного происхождения, действующее на электроны проводимости. Для описания изменения намагниченности магнитной спирали $\mathbf{M}$ во времени и пространстве, которое возникает в силу эффекта PCM, используется уравнение Ландау–Лифшица–Гильберта. Решение системы связанных уравнений для $\mathbf{m}$ и $\mathbf{M}$ позволяет найти связь намагниченностей $\mathbf{m}$ и $\mathbf{M}$, а также потоков заряда и спина с действующим в металле электрическим полем $\mathbf{E}$. В силу того обстоятельства, что намагниченность $\mathbf{m}$ непосредственно определяется величиной электрического поля $\mathbf{E}$ и величиной создаваемого спиновой спиралью эффек-

тивного обменного поля, которое определяется значением намагниченности $\mathbf{M}$, а величина $\mathbf{M}$, в свою очередь, зависит от создаваемого электронами проводимости эффективного обменного поля, которое определяется значением намагниченности $\mathbf{m}$, связь электрического поля $\mathbf{E}$ с плотностью $\mathbf{j}$ текущего в гелимагнетике электрического тока становится существенно нелинейной.

2. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

В данном разделе будет представлена схема описания электронного спинового транспорта в длиннопериодических магнитных структурах проводящих кристаллов в условиях действия эффекта передачи спинового момента. Взаимодействие электронов проводимости и локализованных электронов, магнитные моменты которых формируют пространственно-неоднородную намагниченность длиннопериодической магнитной структуры $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$, будем описывать в рамках s - d обменной модели [28]. Будем использовать приближение среднего поля, которое позволяет описать обменное взаимодействие между локализованными электронами и электронами проводимости как действие на спин электрона проводимости пространственно-неоднородного обменного поля $\Lambda\mathbf{M}$, где Λ — безразмерный параметр, характеризующий величину s - d обменного взаимодействия.

Для описания электронного спинового транспорта в условиях действия на электроны проводимости неоднородного обменного поля $\Lambda\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ может быть использовано квантовое кинетическое уравнение для квантовой функции распределения $\hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ [5]:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \hat{f}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \hat{f}}{\partial \mathbf{r}} + \\ & + \frac{1}{2} \left[\left\{ e\mathbf{E} + \frac{e}{c} [\mathbf{v} \times \mathbf{B}] - \mu \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (\mathbf{B} + \Lambda\mathbf{M}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \right\}, \frac{\partial \hat{f}}{\partial \mathbf{p}} \right] + \\ & + \mu \frac{i}{\hbar} (\mathbf{B} + \Lambda\mathbf{M}) \cdot [\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{f}] + \hat{\mathcal{R}} = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $\mathbf{v}$ — скорость электрона, $\mathbf{E}$ и $\mathbf{B}$ — действующие на электроны проводимости электрическое и магнитное поля, соответственно, e — заряд электрона, $\mu = g\mu_B/2$ — магнитный момент электрона, g -фактор которого равен g , μ_B — магнетон Бора, $\hat{\mathcal{R}}$ — интеграл столкновений, описывающий релаксацию квантовой функции распределения к своему мгновенному локально-равновесному значению, $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ — спин-матрицы Паули. Величина $\hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ является оператором в спиновом пространстве, матричные

элементы которого рассматриваются как функции координаты $\mathbf{r}$, квазиимпульса $\mathbf{p}$ и времени t .

В фигурной скобке в левой части уравнения (1) первые два слагаемых — это хорошо известная в классической физике сила Лоренца, действующая на электроны проводимости со стороны полей $\mathbf{E}$ и $\mathbf{B}$. Третье слагаемое можно трактовать как квантовую добавку к классической силе Лоренца, возникающую в неоднородном эффективном магнитном поле $(\mathbf{B} + \Lambda\mathbf{M})$ в силу наличия у электрона спина. Именно действие такой спин-движущей силы квантовой природы, действующей на обладающие спином частицы в неоднородном магнитном поле $\mathbf{B}$, было обнаружено в опытах Штерна–Герлаха [1].

В настоящей работе мы будем рассматривать электронный транспорт в условиях, когда длина свободного пробега электронов проводимости много меньше характерного пространственного масштаба изменения намагниченности $\mathbf{M}$. В этом случае можно перейти от описания системы на языке квантовой функции распределения $\hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ к описанию на языке плотности электронов проводимости

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{p}} \text{Tr} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t),$$

намагниченности электронов проводимости

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}, t) = -\mu \sum_{\mathbf{p}} \text{Tr} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t),$$

плотности потока электронов

$$\mathbf{I}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{p}} \mathbf{v} \text{Tr} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$$

и тензора плотности потока намагниченности

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -\mu \sum_{\mathbf{p}} \mathbf{v} \otimes \text{Tr} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t).$$

В приведенных выше определениях $\text{Tr} \hat{A}$ означает операцию взятия следа (шпура) матрицы $\hat{A}$, знак $\otimes$ обозначает тензорное произведение векторов. Процедура перехода описана в работах [5, 6]. В настоящей работе мы будем пренебрегать эффектами временной дисперсии токов $\mathbf{I}(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$, считая характерную частоту изменения всех действующих на электроны полей малой по сравнению с $1/\tau$, где τ — время релаксации импульса электронов проводимости. Будем полагать, что циклотронная частота, отвечающая движению электронов проводимости по циклотронным орбитам вследствие действия на заряд электрона силы Лоренца, и ларморовская частота, характеризующая прецессионное движение электронного спина, также малы по сравнению с $1/\tau$.

Кроме того, пренебрежем слабой асимметрией спин-орбитального рассеяния. Без существенного ограничения общности будем считать газ электронов проводимости вырожденным.

В результате из квантового кинетического уравнения могут быть получены уравнения, определяющие вектор плотности потока электронов $\mathbf{I}$ и тензор плотности потока намагниченности $\mathbf{J}$ при заданной величине электрического поля $\mathbf{E}$:

$$\mathbf{I} = \frac{e\tau}{m_e} \mathbf{E} n - D \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \delta n + \frac{\tau \Lambda}{m_e} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \otimes \mathbf{M} \right) \cdot \delta \mathbf{m}, \quad (2)$$

$$\mathbf{J} = \frac{e\tau}{m_e} \mathbf{E} \otimes \mathbf{m} - D \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \otimes \delta \mathbf{m} + \frac{\mu^2 \tau \Lambda}{m_e} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \otimes \mathbf{M} \right) \delta n. \quad (3)$$

Здесь m_e — эффективная масса электрона, $D = v_F^2 \tau / 3$ — коэффициент электронной диффузии, v_F — скорость Ферми. Величина $\delta n = n - n_0$ представляет собой отклонение плотности электронов n от своего равновесного значения n_0 . Величина $\delta \mathbf{m} = \mathbf{m} - \mathbf{m}_0$ определяет отклонение намагниченности электронов проводимости $\mathbf{m}(\mathbf{r}, t)$ от своего локально-равновесного значения

$$\mathbf{m}_0(\mathbf{r}, t) = \chi [\mathbf{B} + \Lambda \mathbf{M}(\mathbf{r}, t)],$$

χ — восприимчивость Паули электронного газа. Плотность электрического тока $\mathbf{j}$ связана с плотностью потока $\mathbf{I}$ простым соотношением

$$\mathbf{j} = e\mathbf{I}.$$

В последующем рассмотрении наряду с плотностью электрического тока $\mathbf{j}$ будет фигурировать дрейфовая скорость электронов проводимости $\mathbf{w}$, связанная с $\mathbf{j}$ соотношением

$$\mathbf{j} = ne\mathbf{w}.$$

Уравнение, описывающее динамику намагниченности электронов проводимости $\mathbf{m}(\mathbf{r}, t)$, может быть получено из квантового кинетического уравнения и записано в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{m} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{J} + \gamma [\mathbf{m} \times (\mathbf{B} + \Lambda \mathbf{M})] + \frac{1}{\tau_S} \delta \mathbf{m} = 0, \quad (4)$$

где $\gamma = 2\mu/\hbar$ — гиромагнитное отношение, τ_S — время релаксации спина.

Для описания эффекта переноса спинового момента необходимо систему уравнений (3)–(4) дополнить уравнением, описывающим динамику намагниченности локализованных электронов $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$. В качестве такого уравнения будем использовать урав-

нение Ландау–Лифшица–Гильберта, которое обеспечивает сохранение длины M вектора намагниченности $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} + \gamma [\mathbf{M} \times \mathbf{B}_M^{(\text{eff})}] + (\alpha/M) \left[\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \times \mathbf{M} \right] = 0. \quad (5)$$

Здесь α — постоянная Гильберта, определяющая скорость затухания колебаний намагниченности $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{B}_M^{(\text{eff})}(\mathbf{r}, t)$ — действующее на намагниченность $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ эффективное магнитное поле, которое определяется как взятая с обратным знаком вариационная производная по намагниченности $\mathbf{M}$ от магнитной энергии F кристалла:

$$\mathbf{B}_M^{(\text{eff})} = -\delta F / \delta \mathbf{M}.$$

Для описания влияния эффекта переноса спинового момента на электронный спиновый транспорт в длиннопериодических магнитных структурах необходимо из системы уравнений для намагниченностей электронов проводимости и локализованных электронов (4)–(5) найти связь между векторами $\mathbf{m}(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$. Подстановка найденной связи в (2) позволит описать электрическое сопротивление рассматриваемой длиннопериодической магнитной структуры.

3. ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ КИРАЛЬНОГО ГЕЛИМАГНЕТИКА В УСЛОВИЯХ ПЕРЕНОСА СПИНОВОГО МОМЕНТА

Рассмотрим электронный спиновый транспорт в одноосном гелимагнетике, в котором направление оси магнитной спирали задается единичным вектором $\mathbf{e}_z$. Вектор $\mathbf{M}$ для одноосного гелимагнетика в общем случае может быть представлен в виде суммы двух компонент: поперечной (относительно оси спирали) компоненты $\mathbf{M}_t$ и продольной составляющей $\mathbf{M}_\ell$. Полагаем, что длина вектора намагниченности $M = |\mathbf{M}|$ постоянна в пространстве и во времени. Зависимость направления намагниченности $\mathbf{M}$ от координаты $\mathbf{r}$ сводится к зависимости направления ее компоненты $\mathbf{M}_t$ только от одной пространственной координаты z . Вектор $\mathbf{M}_t$ с ростом координаты z периодически меняет свое направление в пространстве, оставаясь постоянным по величине. Характеристикой поведения намагниченности $\mathbf{M}$ служит волновой вектор магнитной спирали $\mathbf{q}$. В рассматриваемом нами случае вектор $\mathbf{q}$ можно представить в виде

$$\mathbf{q} = Kq\mathbf{e}_z,$$

где $q = |\mathbf{q}|$ — волновое число магнитной спирали, а $K = \pm 1$ — киральность спирали. Вектор тангенциальной компоненты намагниченности гелимагнетика с киральностью $K = +1$ с ростом z вращается по часовой стрелке, тогда как киральности $K = -1$ отвечает вращение против часовой стрелки. Все эти особенности поведения $\mathbf{M}$ описываются соотношением

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial z} = [\mathbf{q} \times \mathbf{M}],$$

которое можно рассматривать как определение $\mathbf{q}$.

Полагаем, что в гелимагнетике действует электрическое поле $\mathbf{E} = E\mathbf{e}_z$, приложенное вдоль оси магнитной спирали, которое индуцирует постоянный электрический ток $\mathbf{j} = j\mathbf{e}_z$. В рассматриваемой геометрии система остается электрически нейтральной и во всех уравнениях мы можем положить $\delta n \equiv 0$. Из уравнения (2) получаем следующее уравнение для определения связи электрического поля E и плотности тока j :

$$E = \frac{m_e}{ne^2\tau}j + K\Lambda\frac{q}{ne}(\mathbf{e}_z \cdot [\delta\mathbf{m} \times \mathbf{M}]). \quad (6)$$

Для последующего рассмотрения требуется конкретизация механизма формирования геликоидального магнитного упорядочения. Мы рассмотрим эффекты электронного спинового транспорта применительно к киральным гелимагнетикам [29], в которых длиннопериодические магнитные структуры образуются как результат конкуренции между обменным взаимодействием Гейзенберга и взаимодействием Дзялошинского–Мория. Плотность магнитной энергии $\mathcal{F}$, определяющая магнитную энергию

$$F = \int \mathcal{F} d^3\mathbf{r},$$

для киральных гелимагнетиков может быть записана в виде

$$\mathcal{F} = - (1/2) \mathcal{A} \mathbf{M} \cdot \Delta \mathbf{M} + \mathcal{D} \mathbf{M} \cdot [\nabla \times \mathbf{M}] + (1/2) \mathcal{B} (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_z)^2 - \Lambda \mathbf{M} \cdot \mathbf{m} - (\mathbf{M} + \mathbf{m}) \cdot \mathbf{B}. \quad (7)$$

Здесь константа $\mathcal{A}$, называемая «обменной жесткостью», характеризует величину гейзенберговского неоднородного обмена, параметр $\mathcal{D}$, получивший название «спирализация», характеризует величину взаимодействия Дзялошинского–Мория, константа $\mathcal{B}$ определяет энергию магнито-кристаллической анизотропии типа «легкая плоскость», а параметр Λ характеризует величину обменного взаимодействия электронов проводимости и локализованных электронов. Связь констант $\mathcal{A}$, $\mathcal{D}$, $\mathcal{B}$ и Λ с параметрами

квантового обменного гамильтониана, задающего геликоидальное магнитное упорядочение в проводящем кристалле, описана в работе [25].

Действующее на намагниченность $\mathbf{M}$ эффективное магнитное поле $\mathbf{B}_M^{(\text{eff})}(\mathbf{r}, t)$ с учетом (7) может быть записано в виде

$$\mathbf{B}_M^{(\text{eff})} = \mathbf{B} + \mathcal{A} \Delta \mathbf{M} - 2\mathcal{D} [\nabla \times \mathbf{M}] - \mathcal{B} (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_z) \mathbf{e}_z + \Lambda \mathbf{m}. \quad (8)$$

Последующее рассмотрение проведем для случая, когда внешнее магнитное поле отсутствует, полагая $\mathbf{B} = 0$. Решив уравнения Эйлера–Пуассона с плотностью энергии (7), получаем, что в отсутствие электрического тока намагниченность гелимагнетика представляет собой магнитную структуру типа «простая спираль». В такой магнитной структуре отлична от нуля только поперечная, относительно оси спирали, компонента намагниченности. Из условия минимума магнитной энергии получаем, что в равновесном состоянии волновое число $q = |\mathcal{D}|/\mathcal{A}$, при этом киральность $K = \text{sgn} \mathcal{D}$.

В работе [25] нами было показано, что система уравнений (4)–(5) для $\mathbf{m}$ и $\mathbf{M}$ имеет решение, описывающее гармоническое вращение магнитной спирали вокруг своей оси с частотой ω , определяемой соотношением

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = \omega [\mathbf{M} \times \mathbf{e}_z].$$

Такое вращение возникает как прямое проявление эффекта передачи спинового момента от электронов проводимости локализованным электронам.

Протекающий в гелимагнетике электрический ток трансформирует магнитную структуру типа «простая спираль» в структуру типа «коническая спираль». В конической спирали продольная компонента $\mathbf{M}_\ell$ вектора намагниченности $\mathbf{M}$, направленная вдоль оси спирали, отлична от нуля. Форма конической спирали характеризуется углом конусности

$$\theta = \arcsin (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_z / M).$$

Схематическое изображение магнитных структур типа «простая спираль» и «коническая спираль» представлено на рис. 1. Значение $\theta = 0$ соответствует простой спирали. Предельное значение $\theta = \pi/2$ описывает вырожденное состояние гелимагнетика с однородной намагниченностью $\mathbf{M} = M\mathbf{e}_z$, которое для краткости мы будем обозначать термином «ферромагнитное».

Умножая векторное уравнение (5) скалярно на $\mathbf{e}_z$, находим связь между величиной $\mathbf{e}_z \cdot [\delta\mathbf{m} \times \mathbf{M}]$,

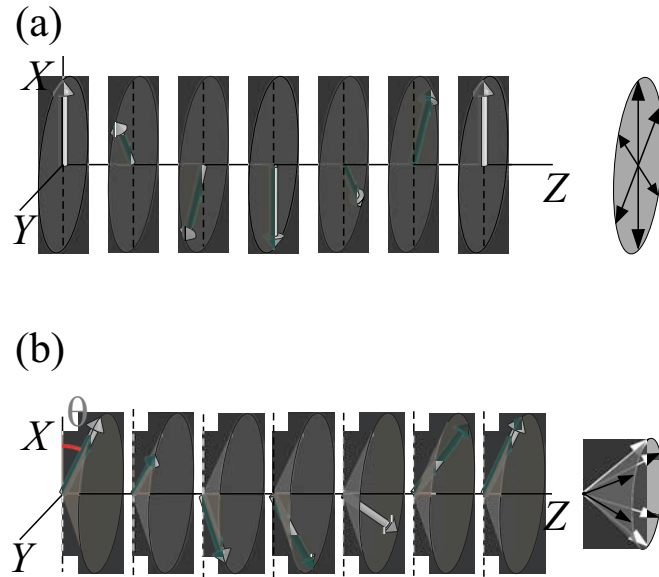


Рис. 1. Схемы пространственных конфигураций магнитных структур типа (a) «простая спираль» и (b) «коническая спираль». Изображенные конфигурации представляют гелимагнетик с правозакрученной спиралью (киральность $K = +1$). Справа для каждой конфигурации представлено ее условное графическое обозначение. Угол конусности θ представляет собой угол, на который вектор намагниченности локализованных электронов отклоняется от плоскости XY - нормальной плоскости оси магнитной спирали Z

фигурирующей в уравнении (6), частотой ω и углом конусности θ :

$$\mathbf{e}_z \cdot [\delta \mathbf{m} \times \mathbf{M}] = \alpha (\omega / \Omega_H) M^2 \cos^2 \theta. \quad (9)$$

В выражении (9) $\Omega_H = \gamma \Lambda M$ — частота прецессии электронной намагниченности в эффективном поле ΛM .

Умножая векторное уравнение (5) скалярно на $[\mathbf{M} \times \mathbf{e}_z]$, находим зависимость частоты ω от угла конусности θ . Для металлических гелимагнетиков, в которых произведение $\chi \Lambda \ll 1$, эта зависимость может быть представлена в явном виде:

$$\omega = \Omega_F \sin \theta, \quad (10)$$

где

$$\Omega_F = \gamma B_F, \quad B_F = M (\mathcal{B} + \mathcal{D}^2 / \mathcal{A}).$$

Из уравнения (4) может быть найдена связь между величиной $\mathbf{e}_z \cdot [\delta \mathbf{m} \times \mathbf{M}]$, углом конусности θ , частотой ω , дрейфовой скоростью электронов $\mathbf{w}$ и волновым вектором спирали $\mathbf{q}$:

$$\mathbf{e}_z \cdot [\delta \mathbf{m} \times \mathbf{M}] = \chi \Lambda M^2 (\mathbf{q} \cdot \mathbf{w} - \omega) \cos^2 \theta / \nu(\theta). \quad (11)$$

Выражение для фигурирующей в соотношении (11) эффективной скорости спиновой релаксации элек-

тронов $\nu(\theta)$ при выполнении условия $w/qD \ll 1$ может быть записано в виде

$$\nu(\theta) = \nu_S + \nu_D + (\Omega_H^2 / \nu_S) \cos^2 \theta + \left[(\Omega_F + \Omega_H)^2 / (\nu_S + \nu_D) \right] \sin^2 \theta. \quad (12)$$

Здесь $\nu_S = 1/\tau_S$ — скорость спин-решеточной релаксации, $\nu_D = q^2 D$ — скорость спин-диффузионной релаксации. Величина эффективной скорости спиновой релаксации $\nu(\theta)$ зависит от угла конусности θ , изменяясь от значения

$$\nu_0 = \nu_S + \nu_D + \Omega_H^2 / \nu_S$$

при $\theta = 0$ до значения

$$\nu_1 = \nu_S + \nu_D + (\Omega_F + \Omega_H)^2 / (\nu_S + \nu_D)$$

при $\theta = \pi/2$.

Для дальнейшего рассмотрения удобно ввести безразмерные величины:

$$\bar{j} = \mathbf{w} \cdot \mathbf{q} / \Omega_F, \quad \bar{\omega} = \omega / \Omega_F,$$

$$\bar{\nu}_S = \nu_S / \Omega_H, \quad \bar{\nu}_D = \nu_D / \Omega_H,$$

$$\bar{\nu}_0 = \nu_0 / \Omega_H, \quad \bar{\nu}_1 = \nu_1 / \Omega_H,$$

$$a = \alpha / \chi \Lambda.$$

Величины $\bar{\nu}_0$ и $\bar{\nu}_1$ выражаются через $\bar{\nu}_S$ и $\bar{\nu}_D$ соотношениями

$$\bar{\nu}_0 = \bar{\nu}_S + \bar{\nu}_D + \frac{1}{\bar{\nu}_S},$$

$$\bar{\nu}_1 = \bar{\nu}_S + \bar{\nu}_D + \frac{(1 + \Omega_F/\Omega_H)^2}{\bar{\nu}_S + \bar{\nu}_D}.$$

Подставляя выражение (10) в (11) и подставляя затем полученный результат в (6), получаем выражение для удельного электросопротивления гелимагнетика $\rho = E/j$ в виде

$$\rho = \rho_F + \rho_S, \quad (13)$$

где $\rho_F = m_e/ne^2\tau$ — удельное электросопротивление гелимагнетика в «ферромагнитном» состоянии с однородной намагниченностью $\mathbf{M} = M\mathbf{e}_z$, а $\rho_S \equiv \rho_S(\theta)$ — спиновый вклад в электросопротивление, обусловленный неоднородным обменным полем магнитной спирали и эффектом переноса спина, который является функцией угла конусности θ и определяется как

$$\rho_S(\theta) = \frac{Mq^2}{\gamma e^2 n^2} \frac{\alpha \cos^2 \theta}{1 + \alpha (\bar{\nu}_0 \cos^2 \theta + \bar{\nu}_1 \sin^2 \theta) / \chi \Lambda}. \quad (14)$$

Из вида выражения (14) следует, что спиновый вклад ρ_S зависит от величины протекающего через гелимагнетик электрического тока j только в силу зависимости от j угла конусности спирали θ . Подставляя (11) в (9), с учетом (10) получаем уравнение, связывающее угол конусности θ с плотностью электрического тока $\bar{j}$:

$$[1 + a (\bar{\nu}_0 \cos^2 \theta + \bar{\nu}_1 \sin^2 \theta)] \sin \theta = \bar{j}. \quad (15)$$

Формулы (13)–(15) описывают существенно нелинейную связь электрического поля E и плотности тока j в гелимагнетике, которая является непосредственным проявлением эффекта передачи спинового момента. Эта нелинейность проявляется в зависимости вклада ρ_S , задаваемого выражением (14), от угла конусности спирали θ , который в свою очередь определяется величиной протекающего через гелимагнетик электрического тока в соответствии с уравнением (15). Указанная нелинейность самым существенным образом проявляется в условиях, когда угол θ близок к предельному значению $\theta_F = \pi/2$.

При малых значениях плотности тока, когда $\bar{j} \ll 1$, угол $\theta \ll 1$ при любых значениях параметров a , $\bar{\nu}_0$ и $\bar{\nu}_1$, и тогда $\rho_S \simeq \rho_S^{(0)}$, где

$$\rho_S^{(0)} = \frac{Mq^2}{\gamma e^2 n^2} \frac{\alpha}{1 + \alpha \bar{\nu}_0 / \chi \Lambda}. \quad (16)$$

Формула (16) для $\rho_S^{(0)}$ определяет величину вклада переноса спина в электросопротивление в пределе малых токов, когда $j \ll j_0$, где

$$j_0 = |e| n \Omega_F / q.$$

Из выражения (16) следует, что величина $\rho_S^{(0)}$ критически зависит от соотношения двух параметров: α и $\chi \Lambda / \bar{\nu}_0$. Если параметр затухания Гильберта α , характеризующий скорость затухания колебаний намагниченности $\mathbf{M}$, существенно превышает величину $\chi \Lambda / \bar{\nu}_0$, так что выполняется строгое неравенство $\alpha \gg \chi \Lambda / \bar{\nu}_0$, то

$$\rho_S^{(0)} \simeq \rho_H,$$

где

$$\rho_H = \chi \Lambda^2 M^2 q^2 / e^2 n^2 \nu_0. \quad (17)$$

В этих условиях вклад ρ_S прямо пропорционален квадрату параметра Λ , характеризующего интенсивность обменного взаимодействия электронов проводимости и локализованных электронов, обратно пропорционален скорости спиновой релаксации электронов проводимости ν_0 и не зависит от α . Напомним, что эффективная скорость релаксации ν_0 есть сумма скоростей спин-решеточной релаксации $\nu_S = 1/\tau_S$, спин-диффузионной релаксации $\nu_D = q^2 D$ и спин-прецессионной релаксации $\nu_P = \Omega_H^2 / \nu_S$ [5].

Если параметр затухания Гильберта α мал, так что $\alpha \ll \chi \Lambda / \bar{\nu}_0$, то

$$\rho_S^{(0)} \simeq \alpha M q^2 / \gamma e^2 n^2. \quad (18)$$

В этом предельном случае величина гелимагнитного вклада в электросопротивление определяется исключительно значением параметра затухания Гильберта α и не зависит ни от параметра взаимодействия Λ , ни от параметра ν_0 , характеризующего скорость затухания колебаний намагниченности $\mathbf{m}$.

Физический смысл полученных результатов довольно прозрачен. Если $\alpha \gg \chi \Lambda / \bar{\nu}_0$, то вращение спирали $\mathbf{M}(z, t)$ под действием протекающего электрического тока предельно затруднено в силу большой величины скорости релаксации Гильберта и в первом приближении спираль $\mathbf{M}(z, t)$ можно считать неподвижной. В этом случае вся картина явления определяется эффективной скоростью релаксации спина электронов проводимости ν_0 , а величина параметра Гильберта α не имеет существенного значения. Конечный результат для ρ_S , определяемый формулой (17), совпадает с полученным нами ранее [5] для неподвижной спирали.

В случае $\alpha \ll \chi\Lambda/\bar{\nu}_0$ слабое затухание колебаний магнитной спирали гелимагнетика $\mathbf{M}(z, t)$ приводит к тому, что она легко «подстраивается» под движение намагниченности $\mathbf{m}(z, t)$ электронов проводимости и поэтому дает тем меньший вклад в электросопротивление, чем меньшее значение имеет параметр затухания α . При этом величина скорости затухания ν_0 не имеет существенного значения. Это обстоятельство и отражает прямая пропорциональная зависимость величины $\rho_S^{(0)}$ от α и ее независимость от ν_0 в формуле (18).

Проанализируем нелинейные эффекты в электросопротивлении гелимагнетиков, описываемые зависимостью $\rho_S(\theta)$. Анализ выражения (14) для $\rho_S(\theta)$ показывает, что $\rho_S(\theta)$ является монотонно убывающей функцией своего аргумента, определенной на интервале $0 \leq \theta \leq \pi/2$ и принимающей на его границах значения

$$\rho_S(0) = \rho_H a \bar{\nu}_0 / (1 + a \bar{\nu}_0)$$

и

$$\rho_S(\pi/2) = 0.$$

Все нелинейные эффекты в поведении электросопротивления $\rho_S(\theta)$ определяются зависимостью $\theta(\bar{j})$, которая задается уравнением (15). Легко видеть, что в зависимости от соотношения параметров a , $\bar{\nu}_0$ и $\bar{\nu}_1$ могут реализоваться два принципиально различных сценария в поведении функции $\theta(\bar{j})$.

Сценарий I реализуется в случае выполнения условия $a(2\bar{\nu}_0 - 3\bar{\nu}_1) < 1$. При выполнении этого условия функция $\theta(\bar{j})$ является монотонно возрастающей функцией. Рост $\bar{j}$ от 0 до $\bar{j}_1 = 1 + a\bar{\nu}_1$ сопровождается монотонным ростом θ от 0 до $\pi/2$. В условиях реализации сценария I при $\bar{j} > \bar{j}_1$ уравнение (15) не имеет решений, описывающих гармоническое вращение спирали намагниченности гелимагнетика.

Сценарий II реализуется, когда $a(2\bar{\nu}_0 - 3\bar{\nu}_1) > 1$. В условиях сценария II простая картина монотонного увеличения θ с ростом $\bar{j}$ сохранится лишь в диапазоне $0 \leq \bar{j} < \bar{j}_1$. В этом диапазоне уравнение (15) имеет единственное решение $\theta^{(1)}(\bar{j})$. Когда $\bar{j}$ станет равной $\bar{j}_1$, угол θ достигнет величины $\theta^{(1)}(\bar{j}_1)$, которая заведомо меньше $\pi/2$. При $\bar{j} > \bar{j}_1$ возникнет ситуация, когда уравнение (15) имеет два решения, т.е. магнитная спираль может одновременно находиться в двух состояниях, характеризующихся разными углами конусности $\theta^{(1)}(\bar{j})$ и $\theta^{(2)}(\bar{j})$ при одном и том же значении $\bar{j}$. Двум разным углам $\theta^{(1)}$ и $\theta^{(2)}$ соответствуют, согласно формуле (10), две различные частоты вращения спирали. Это явление было

названо в работе [25] как «спиновая вращательная бистабильность гелимагнетиков». Такая бистабильность будет наблюдаться в диапазоне $\bar{j}_1 \leq \bar{j} \leq \bar{j}_2$, где

$$\bar{j}_2 = \frac{2(1 + a\bar{\nu}_0)^{3/2}}{3\sqrt{3a(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_1)}}.$$

Обе ветви $\theta^{(1)}(\bar{j})$ и $\theta^{(2)}(\bar{j})$ в указанном диапазоне $\bar{j}$ сосуществуют, смыкаясь при $\bar{j} = \bar{j}_2$. В точке смыкания двух ветвей

$$\theta^{(1)} = \theta^{(2)} = \arcsin \sqrt{(1 + a\bar{\nu}_0)/3a(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_1)}.$$

Развитая теория не дает ответа на вопрос, какое из двух возбужденных состояний вращающейся под действием тока магнитной системы гелимагнетика будет реализовываться в эксперименте при $\bar{j}_1 \leq \bar{j} \leq \bar{j}_2$. При $\bar{j} > \bar{j}_2$ уравнение (15) не имеет решений, описывающих гармоническое вращение спирали намагниченности гелимагнетика.

В условиях реализации сценария I поведение спинового вклада в электросопротивление описывается функцией $\rho_S(\theta^{(1)}(\bar{j}))$, которая является монотонно убывающей функцией переменной $\bar{j}$. Рост $\bar{j}$ от 0 до $\bar{j}_1 = 1 + a\bar{\nu}_1$ приводит к монотонному убыванию $\rho_S(\theta^{(1)}(\bar{j}))$ от значения $\rho_S(0)$ до 0.

При реализации сценария II в диапазоне $0 \leq \bar{j} < \bar{j}_1$ спиновый вклад в электросопротивление определяется однозначно функцией $\rho_S(\theta^{(1)}(\bar{j}))$. При росте $\bar{j}$ от значения $\bar{j}_1$ до $\bar{j}_2$ возникает ситуация, при которой гелимагнетик может одновременно находиться в двух состояниях с разным электросопротивлением при одном и том же значении $\bar{j}$. В дополнение к монотонно убывающей ветви $\rho_S(\theta^{(1)}(\bar{j}))$ возникает вторая — монотонно возрастающая ветвь $\rho_S(\theta^{(2)}(\bar{j}))$, при этом значение

$$\rho_S(\theta^{(2)}(\bar{j}_1)) = 0.$$

В точке смыкания двух этих ветвей

$$\rho_S(\theta(\bar{j}_2)) = \frac{\rho_S^{(0)}[a(2\bar{\nu}_0 - 3\bar{\nu}_1) - 1]}{2a(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_1)}.$$

Явление существования в гелимагнетиках двух состояний спиновой спирали с различным электросопротивлением при одном и том же значении протекающего в гелимагнетике электрического тока может быть названо как «спиновая электрическая бистабильность гелимагнетиков». Отметим, что спиновая электрическая бистабильность, как и спиновая вращательная бистабильность, описанная в работе [25], являются непосредственным проявлением эффекта передачи спина в гелимагнетиках.

Развитая теория не дает ответа на вопрос, какое из двух значений электросопротивления вращающейся под действием тока магнитной системы гелимагнетика будет реализовываться в эксперименте при $\bar{j} \geq \bar{j}_1$. Можно предположить, что существующие в реальном гелимагнетике флуктуации плотности тока, пространственные неоднородности параметров релаксации импульса и спина электронов и другие случайные причины будут вызывать хаотические во времени переходы между этими двумя состояниями.

Вольтамперная характеристика гелимагнетика в условиях существования электрической бистабильности является существенно нелинейной. Для демонстрации степени этой нелинейности помимо удельного электросопротивления $\rho = E/j$ найдем удельное дифференциальное электросопротивление $\tilde{\rho}$, которое определяется как $\tilde{\rho} = \partial E / \partial j$. Дифференциальное электросопротивление $\tilde{\rho}$ можно представить в виде

$$\tilde{\rho} = \rho_F + \tilde{\rho}_S,$$

где

$$\tilde{\rho}_S = \rho_S(\theta) + \frac{\partial \rho_S(\theta)}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial \bar{j}}. \quad (19)$$

В силу описанных выше свойств функций $\rho_S(\theta)$ и $\theta(\bar{j})$, в условиях реализации сценария II при стремлении $\bar{j}$ к величине $\bar{j}_2$ производная $\partial \theta / \partial \bar{j}$ неограниченно растет, тогда как производная $\partial \rho_S(\theta) / \partial \theta$ остается конечной отрицательной величиной. Следовательно, с приближением $\bar{j}$ к величине $\bar{j}_2$ спиновый вклад $\tilde{\rho}_S$, а вместе с ним и дифференциальное электросопротивление $\tilde{\rho}$ могут иметь сколь угодно большие отрицательные значения. Таким образом, гелимагнетики могут представлять интерес для электроники как материалы, которые при определенных условиях имеют отрицательное дифференциальное электросопротивление [30, 31].

4. ЧИСЛЕННЫЕ ОЦЕНКИ И РАСЧЕТЫ

Проиллюстрируем описанные в предыдущем разделе особенности поведения электросопротивления киральных гелимагнетиков на примере гелимагнетиков металлического типа. Значение спиновой восприимчивости Паули по порядку величины может быть оценено как $\chi \sim 10^{-6}$. Для s - d обменного взаимодействия с характерной величиной взаимодействия 0.01 эВ параметр $\Lambda \sim 10^4$. Для величины константы затухания Гильберта в гелимагнетиках примем оценку $\alpha \sim 0.01$, которая соответствует экспериментальным данным для

гелимагнетика FeGe, приведенным в работе [32]. Тогда для параметра a получаем оценку $a \sim 1$.

Полагая, что намагниченность гелимагнетика $M \sim 10^3$ эрг/Гс·см³, получаем оценку для частоты $\Omega_H \sim 10^{14}$ с⁻¹. Величина поля B_F может быть определена из экспериментальных измерений величины внешнего магнитного поля, необходимого для перехода из геликоидального состояния системы в «ферромагнитное», что дает оценку «снизу» для $B_F \sim 10^3$ Э, откуда $\Omega_F \sim 10^{10}$ с⁻¹. С учетом того, что согласно приведенным выше оценкам $\Omega_F \ll \Omega_H$, для частоты $\bar{\nu}_1$ будем использовать выражение

$$\bar{\nu}_1 \approx \bar{\nu}_S + \bar{\nu}_D + \frac{1}{\bar{\nu}_S + \bar{\nu}_D}.$$

В металлах скорость Ферми $v_F \sim 10^8$ см/с, время релаксации импульса $\tau \sim 10^{-14}$ с и тогда по порядку величины коэффициент диффузии $D \sim 10$ см²/с. Для гелимагнетиков, в которых волновое число $q \sim 10^6$ см⁻¹, получаем оценку $\nu_D \sim 10^{13}$ с⁻¹. Тогда параметр $\bar{\nu}_D \sim 10^{-1}$. Экспериментальные данные о значениях времени спиновой релаксации τ_S в гелимагнетиках в литературе отсутствуют, поэтому в дальнейшем рассмотрении величина $\bar{\nu}_S$ останется свободным параметром теории. Очевидно, что для оценки величины времени спиновой релаксации τ_S «снизу» можно использовать характерные значения времени релаксации импульса $\tau \sim 10^{-14}$ с, так что для параметра $\bar{\nu}_S$ получаем оценку «сверху» $\bar{\nu}_S \leq 1$.

Приведенные выше численные оценки параметров Ω_F и q позволяют оценить величину плотности тока

$$j_0 = |e| n \Omega_F / q,$$

которая определяет границу области значимости нелинейных эффектов в спиновом электронном транспорте в гелимагнетике. Для металлических гелимагнетиков с концентрацией электронов проводимости $n \sim 10^{22}$ см⁻³ получаем оценку $j_0 \sim 10^7$ А/см². Отметим, что в экспериментальных работах [33–38] для наблюдения движения доменных стенок в металлах под действием электрического поля практически использовались токи плотностью $\sim 10^7 \div 10^8$ А/см². В обзоре [39] сообщается об использовании электрических токов такой же величины для манипуляций скирмионами в металлах. Таким образом, полученная оценка для j_0 позволяет надеяться, что вышеописанные нелинейные эффекты в спиновом электронном транспорте в гелимагнитных металлах могут быть обнаружены экспериментально.

Для иллюстрации особенностей нелинейного поведения электросопротивления гелимагнетиков при-

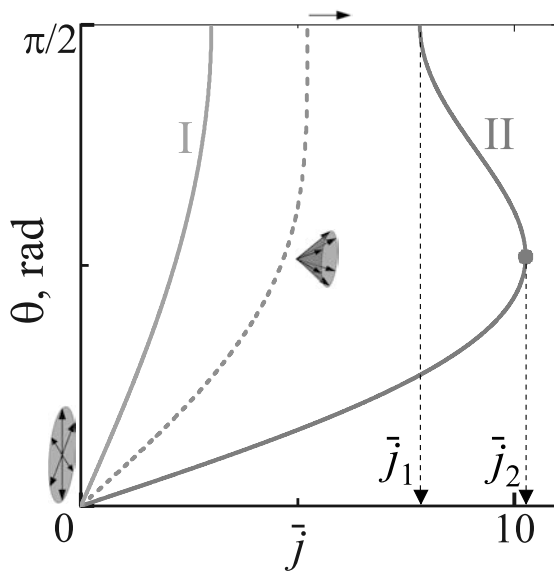


Рис. 2. Поведение угла конусности $\theta(\bar{j})$ с изменением плотности тока $\bar{j}$ при $a = 1$ и $\bar{\nu}_D = 0.1$. Кривая I соответствует сценарию I ($\bar{\nu}_S = 1$); кривая II представляет сценарий II ($\bar{\nu}_S = 0.05$); пунктирная кривая соответствует границе областей существования сценариев I и II ($\bar{\nu}_S = 0.15$)

ведем результаты численного расчета зависимостей от $\bar{j}$ величин θ , ρ_S и $\tilde{\rho}_S$.

На рис. 2 представлена зависимость угла конусности $\theta(\bar{j})$, полученная как решение уравнения (15), при $a = 1$ и $\bar{\nu}_D = 0.1$. Кривая I соответствует сценарию I при выборе параметра $\bar{\nu}_S = 1$. Сценарий II при данных значениях a и $\bar{\nu}_D$ реализуется при $\bar{\nu}_S < 0.15$. На рис. 2 кривая II соответствует сценарию II при выборе $\bar{\nu}_S = 0.05$. Пунктирная кривая соответствует границе областей существования сценариев I и II, когда $\bar{\nu}_S = 0.15$. В области $\bar{j}_1 \leq \bar{j} \leq \bar{j}_2$ уравнение (15) для каждого значения $\bar{j}$ имеет два решения, отличающиеся величиной угла конусности $\theta(\bar{j})$.

На рис. 3 представлена зависимость отношения ρ_S/ρ_H от плотности тока $\bar{j}$ при тех же значениях параметров a и $\bar{\nu}_D$, которые были использованы при построении кривых на рис. 2. В области $\bar{j}_1 \leq \bar{j} \leq \bar{j}_2$ реализуется режим спиновой электрической бистабильности.

Рисунок 4 представляет зависимость спинового вклада в относительное дифференциальное электросопротивление $\tilde{\rho}_S/\rho_H$ от плотности тока $\bar{j}$ при тех же значениях параметров a и $\bar{\nu}_D$, которые были использованы при построении кривых на рис. 2. В условиях реализации сценария II для значений $\bar{j}$, достаточно близких к $\bar{j}_2$, дифференциальное электросопротивление $\tilde{\rho}$ вместе с ρ_S принимает отрицательные значения.

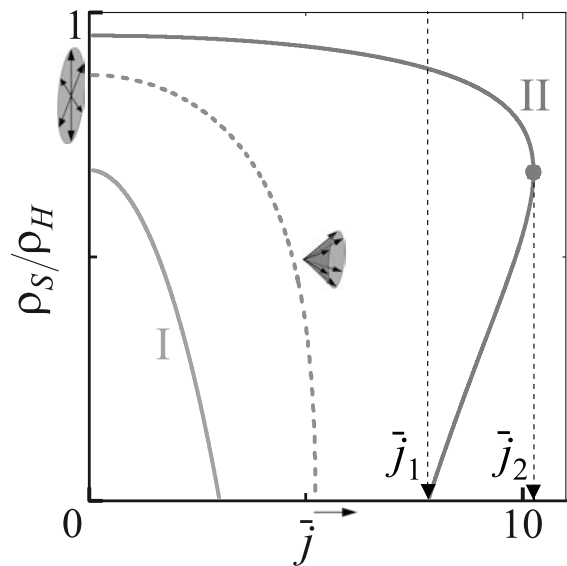


Рис. 3. Поведение относительного электросопротивления ρ_S/ρ_H с изменением $\bar{j}$ при $a = 1$ и $\bar{\nu}_D = 0.1$. Кривая I представляет сценарий I ($\bar{\nu}_S = 1$); кривая II представляет сценарий II ($\bar{\nu}_S = 0.05$); пунктирная кривая соответствует границе областей существования сценариев I и II ($\bar{\nu}_S = 0.15$)

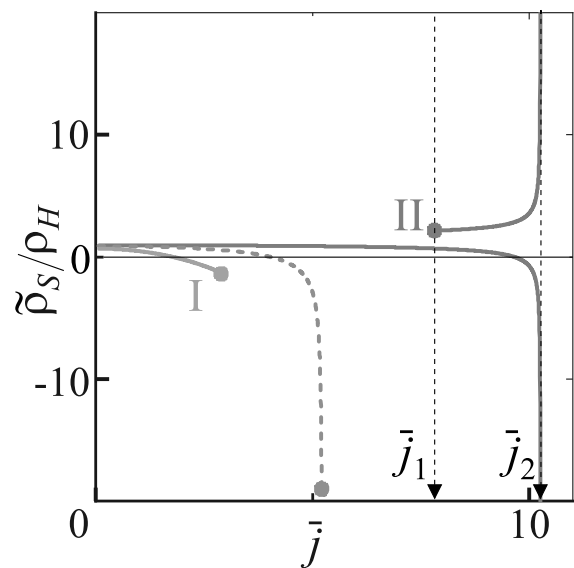


Рис. 4. Поведение относительного дифференциального электросопротивления $\tilde{\rho}_S/\rho_H$ с изменением $\bar{j}$ при $a = 1$ и $\bar{\nu}_D = 0.1$. Кривая I представляет сценарий I ($\bar{\nu}_S = 1$); пунктирная кривая соответствует границе областей существования сценариев I и II ($\bar{\nu}_S = 0.15$). Две ветви кривой II представляют сценарий II ($\bar{\nu}_S = 0.05$); нижняя ветвь кривой $\tilde{\rho}_S$ обеспечивает отрицательную величину электросопротивления $\tilde{\rho}$ при значениях $\bar{j}$, близких к $\bar{j}_2$

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлено теоретическое описание нелинейного квантового спинового транспорта в проводящих киральных гелимагнетиках в условиях проявления эффекта передачи спинового момента.

Установлено, что действие неоднородного обменного поля на электроны проводимости со стороны магнитной спирали, образованной спинами локализованных электронов гелимагнетика, приводит к увеличению его электросопротивления (по сравнению с электросопротивлением соответствующей магнитно-однородной системы). Величина квантового спинового вклада в электросопротивление в условиях передачи спинового момента зависит от величины интеграла обменного взаимодействия и от релаксационных характеристик спиновых систем электронов проводимости и локализованных электронов.

Если константа затухания Гильберта α достаточно велика, то вращение спиновой спирали гелимагнетика под действием протекающего электрического тока предельно затруднено и в первом приближении магнитную спираль $\mathbf{M}(z, t)$ можно считать неподвижной. В этом случае величина спинового вклада в электросопротивление определяется только эффективной скоростью релаксации спина электронов проводимости, а величина параметра затухания Гильберта α не имеет существенного значения.

В случае, когда параметр затухания Гильберта α достаточно мал, слабое затухание колебаний магнитной спирали гелимагнетика $\mathbf{M}(z, t)$ приводит к тому, что она легко «подстраивается» под движение намагниченности $\mathbf{m}(z, t)$ электронов проводимости и поэтому дает тем меньший вклад в электросопротивление, чем меньшее значение имеет параметр затухания α . При этом величина скорости спинового затухания электронов проводимости не имеет существенного значения. В этих условиях спиновый вклад в электросопротивление прямо пропорционален α .

Вольт-амперная характеристика гелимагнетика в условиях действия эффекта переноса спинового момента может быть существенно нелинейной. Для гелимагнетиков металлического типа нелинейные эффекты становятся существенными при плотностях электрического тока, превышающих значение $j_0 \sim 10^7$ А/см². Протекание тока большой плотности вызывает изменение формы спиновой спирали: простая спираль трансформируется в коническую, причем угол конусности растет с увеличением плотности электрического тока, достигая критиче-

ского значения $\pi/2$, при котором спиральное упорядочение спиновых моментов вырождается в коллинеарное.

При определенных соотношениях параметров, характеризующих гелимагнетик, возможна ситуация, когда при протекании тока в системе возникает «спиновая электрическая бистабильность» — явление существования в гелимагнетике двух состояний спиновой спирали с различным электросопротивлением при одном и том же значении протекающего в гелимагнетике электрического тока. В условиях существования спиновой электрической бистабильности дифференциальное электросопротивление гелимагнетика может принимать сколь угодно большие отрицательные значения. Эта особенность электро-резистивных свойств гелимагнетиков может представлять интерес для их возможного использования как материалов для приборов и устройств магнито-электроники.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-22-00220.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Gerlach and O. Stern, Z. Phys. **9**, 349 (1922).
2. Ю. А. Изюмов, УФН **144**, 439 (1984).
3. T. Kimura, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **3**, 93 (2012).
4. Y. Togawa, Y. Kousaka, K. Inoue, and J.-i. Kishine, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 112001 (2016).
5. В. В. Устинов, И. А. Ясюлевич, Физика металлов и металловедение, **121**, 257 (2020).
6. V. V. Ustinov and I. A. Yasyulevich, Phys. Rev. B **102**, 134431 (2020).
7. D. W. Boys and S. Legvold, Phys. Rev. **174**, 377 (1968).
8. T. Yokouchi, N. Kanazawa, A. Kikkawa, D. Morikawa, K. Shibata, T. Arima, Y. Taguchi, F. Kagawa, and Y. Tokura, Nat. Commun. **8**, 866 (2017).
9. R. Aoki, Y. Kousaka, and Y. Togawa, Phys. Rev. Lett. **122**, 057206 (2019).
10. N. Jiang, Y. Nii, H. Arisawa, E. Saitoh, and Y. Onose, Nat. Commun. **11**, 1601 (2020).

11. N. Jiang, Y. Nii, H. Arisawa, E. Saitoh, J. Ohe, and Y. Onose, *Phys. Rev. Lett.* **126**, 177205 (2021).
12. L. I. Naumova, M. A. Milyaev, R. S. Zavornitsyn, T. P. Krinitsina, V. V. Proglyado, and V. V. Ustinov, *Current Applied Physics* **19**, 1252 (2019).
13. Л. И. Наумова, М. А. Миляев, Р. С. Заборницын, Т. П. Криницина, Т. А. Чернышова, В. В. Проглядо, В. В. Устинов, *Физика металлов и металловедение* **120**, 464 (2019).
14. R. S. Zavornitsyn, L. I. Naumova, M. A. Milyaev, M. V. Makarova, V. V. Proglyado, I. K. Maksimova, and V. V. Ustinov, *Current Applied Physics* **20**, 1328 (2020).
15. Р. С. Заборницын, Л. И. Наумова, М. А. Миляев, М. В. Макарова, Т. П. Криницина, В. В. Проглядо, В. В. Устинов, *Физика металлов и металловедение* **121**, 688 (2020).
16. В. В. Устинов, М. А. Миляев, Л. И. Наумова, Р. С. Заборницын, Т. П. Криницина, В. В. Проглядо, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **12**, 26 (2021).
17. L. I. Naumova, R. S. Zavornitsyn, M. A. Milyaev, M. V. Makarova, V. V. Proglyado, and V. V. Ustinov, *IEEE Transactions on Nanotechnology* **20**, 866 (2021).
18. Л. И. Наумова, Р. С. Заборницын, М. А. Миляев, М. В. Макарова, В. В. Проглядо, В. В. Устинов, *Физика металлов и металловедение* **122**, 581 (2021).
19. Л. И. Наумова, Р. С. Заборницын, М. А. Миляев, М. В. Макарова, В. В. Проглядо, А. С. Русалина, В. В. Устинов, *Физика металлов и металловедение* **123**, 1011 (2022).
20. O. Wessely, B. Skubic, and L. Nordstrom, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 256601 (2006).
21. K. Goto, H. Katsura, and N. Nagaosa, *arXiv:0807.2901*.
22. S. K. Kudtarkar, *Phys. Lett. A* **374**, 366 (2009).
23. J. Iwasaki, M. Mochizuki, and N. Nagaosa, *Nat. Commun.* **4**, 1463 (2013).
24. K. M. D. Hals and A. Brataas, *Phys. Rev. B* **87**, 174409 (2013).
25. V. V. Ustinov and I. A. Yasyulevich, *Phys. Rev. B* **106**, 064417 (2022).
26. J. Masell, X. Yu, N. Kanazawa, Y. Tokura, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **102**, 180402(R) (2020).
27. Y. Takeuchi, Y. Yamane, J. Yoon, R. Itoh, B. Jinnai, S. Kanai, J. Ieda, S. Fukami, and H. Ohno, *Nat. Mater.* **20**, 1364 (2021).
28. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971), с. 1032.
29. J.-i. Kishine and A. S. Ovchinnikov, *Solid State Phys.* **66**, 1 (2015).
30. А. Н. Серьезнов, Л. Н. Степанова, С. А. Горяинов, С. В. Гагин, О. Н. Негоденко, Н. А. Филинюк, Ф. Д. Касимов, *Негатроника*, Новосибирское отделение издательства Наука, Новосибирск (1995), с. 315.
31. N. A. Filinyuk and A. A. Lazarev, *AEU — International Journal of Electronics and Communications* **68**, 172 (2014).
32. S. Budhathoki, A. Sapkota, K. M. Law, S. Ranjit, B. Nepal, B. D. Hoskins, A. S. Thind, A. Y. Borisevich, M. E. Jamer, T. J. Anderson, A. D. Koehler, K. D. Hobart, G. M. Stephen, D. Heiman, T. Mewes, R. Mishra, J. C. Gallagher, and A. J. Hauser, *Phys. Rev. B* **101**, 220405(R) (2020).
33. M. Tsoi, R. E. Fontana, and S. S. P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2617 (2003).
34. A. Yamaguchi, T. Ono, S. Nasu, K. Miyake, K. Mibu, and T. Shinjo, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 077205 (2004).
35. M. Klaui, P.-O. Jubert, R. Allenspach, A. Bischof, J. A. C. Bland, G. Faini, U. Rudiger, C. A. F. Vaz, L. Vila, and C. Vouille, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 026601 (2005).
36. Y. Togawa, T. Kimura, K. Harada, T. Akashi, T. Matsuda, A. Tonomura, and Y. Otani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L683 (2006).
37. M. Hayashi, L. Thomas, C. Rettner, R. Moriya, Y. B. Bazaliy, and S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 037204 (2007).
38. M. Hayashi, L. Thomas, R. Moriya, C. Rettner, S. S. P. Parkin, *Science* **320**, 209 (2008).
39. X. Zhang, Y. Zhou, K. M. Song, T.-E. Park, J. Xia, M. Ezawa, X. Liu, W. Zhao, G. Zhao, and S. Woo, *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 143001 (2020).

БРЭГГОВСКИЕ РЕЗОНАНСЫ В МУЛЬТИФЕРРОИДНОМ КРИСТАЛЛЕ С ДВОЙНОЙ НЕЛИНЕЙНОСТЬЮ

М. А. Морозова ^{a,*}, О. В. Матвеев ^a, Д. В. Романенко ^a, С. А. Никитов ^{a,b}

^a Саратовский государственный университет
410012, Саратов, Россия

^b Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова
Российской академии наук
125009, Москва, Россия

Поступила в редакцию 12 мая 2023 г.,
после переработки 2 июля 2023 г.
Принята к публикации 4 июля 2023 г.

Теоретически и экспериментально выявлено влияние двойной (электрической и магнитной) нелинейности на брэгговские резонансы гибридных электромагнитных спиновых волн в мультиферроидном кристалле. Мультиферроидный кристалл состоит из слоя железо-иттриевого граната с периодической системой каналов на поверхности и сегнетоэлектрического слоя титаната бария стронция. Получено дисперсионное соотношение для гибридных волн, выявлен механизм формирования основной и гибридной запрещенных зон — полос непропускания. Показано, что учет магнитной нелинейности приводит к частотной перестройке обеих запрещенных зон, а учет электрической нелинейности — только гибридной запрещенной зоны. В общем случае действие электрической и магнитной нелинейности на гибридную запрещенную зону может быть скомпенсировано.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой

DOI: 10.31857/S0044451023100036

EDN: XKAZFA

1. ВВЕДЕНИЕ

Одна из альтернативных концепций по преодолению ограничений, накладываемых стандартной КМОП электроникой, лежит в области магноники, основной принцип которой заключается в использовании спиновых волн или магнонов вместо электронов в качестве носителей информации [1]. Одними из наиболее перспективных материалов, в котором возможно распространение спиновых волн, являются ферромагнитные пленки железо-иттриевого граната, ввиду малого уровня потерь, возможности масштабирования вплоть до нескольких нанометров, малых энергозатрат для возбуждения спиновых волн и хорошую интегрируемость с полупроводниковыми технологиями [2–4].

Однако наиболее перспективным является использование мультиферроидных материалов, свойствами спиновых волн в которых можно управлять не только с помощью магнитного, но и электрического поля [5, 6]. Искусственные мультиферроиды включают ферромагнитные и сегнетоэлектрические слои и проявляют как свойства, характерные для каждого из слоев в отдельности, так и новые свойства, связанные с взаимодействием магнитной и электрической подсистем [7, 8].

При больших значениях диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика, которая зависит от приложенного постоянного электрического поля, электромагнитные волны в сегнетоэлектрике оказываются сильно замедленными. В этом случае в структуре ферромагнитная пленка/сегнетоэлектрик (ФП/СЭ) на частотах, близких к частоте фазового синхронизма между электромагнитной и спиновой волнами, возникают гибридные электромагнитно-спиновые волны (ГЭМСВ) [9, 10].

В свою очередь, периодические структуры на основе мультиферроидных материалов — мультифер-

* E-mail: mamorozovama@yandex.ru

роидные кристаллы, за счет существования брэгговских резонансов, открывают большие возможности по управлению волнами, по сравнению с однородными структурами. Брэгговские резонансы в таких структурах наблюдаются как на длинах волн, удовлетворяющих условию Брэгга [11, 12], так и условию синхронизма спиновой и электромагнитной волн [13, 14]. Возможность управления частотой резонанса с помощью электрического и магнитного полей, в частности, была показана применительно к мультиферроидному кристаллу, состоящему из ферромагнитной пленки, нагруженной сегнетоэлектрическим слоем с периодически изменяющейся диэлектрической проницаемостью [15]; мультиферроидному кристаллу, созданному на основе ферромагнитной пленки и периодической сегнетоэлектрической нагрузки [16]; мультиферроидному кристаллу на основе щелевой линии передачи с периодически изменяющейся шириной щели, состоящему из ферромагнитной пленки и сегнетоэлектрического слоя [17]; мультиферроидному кристаллу, состоящему из ферромагнитной пленки с периодическими канавками и слоя сегнетоэлектрика [14, 18, 19]. На частотах, соответствующих брэгговским резонансам, формируются запрещенные зоны — полосы непропускания в спектре ГЭМСВ.

Интенсивная волна, распространяясь в нелинейной среде, может изменять свойства среды. Различные волноведущие среды обладают различными типами нелинейностей. Так, в ферромагнитных средах увеличение интенсивности спиновой волны приводит к изменению намагниченности насыщения среды и, следовательно, к изменению частоты прецессии, которое приводит к изменению частоты спиновой волны [20, 21]. В случае электромагнитных волн в сегнетоэлектрических волноводах при увеличении напряженности электрического поля волны изменяется диэлектрическая проницаемость [22, 23]. Уменьшение диэлектрической проницаемости при увеличении напряженности электрического поля волны приводит к изменению частоты электромагнитной волны в сегнетоэлектрике. Как было показано [24–26], мультиферроидные среды, включающие ферромагнитную и сегнетоэлектрическую подсистемы, демонстрируют двойную нелинейность, обусловленную совместным действием нелинейностей каждой из подсистем. До настоящего времени проводились только исследования, направленные на изучение влияния нелинейности на распространение ГЭМСВ в непериодических структурах типа ФП/СЭ. Однако представляет интерес исследование распространения нели-

нейных волн в периодических мультиферроидных структурах. Следует ожидать, что учет нелинейности в этом случае приведет к изменению условий существования и характеристик брэгговских резонансов в спектре ГЭМСВ.

Целью настоящей работы является теоретическое и экспериментальное исследование влияния двойной нелинейности (электрической и магнитной) на механизм формирования и свойства брэгговских резонансов ГЭМСВ в мультиферроидном кристалле.

2. ВОЛНОВАЯ МОДЕЛЬ И ДИСПЕРСИОННОЕ СООТНОШЕНИЕ

На первом этапе рассмотрим слоистую структуру, состоящую из ферромагнитной пленки толщиной d и намагниченностью насыщения M_0 и слоя сегнетоэлектрика толщиной D_{FE} с диэлектрической проницаемостью ε . Структура бесконечна в направлении осей x и y . Внешнее магнитное поле $\mathbf{H}_0$ приложено касательно к поверхности ферромагнитной пленки вдоль оси x , а к слою сегнетоэлектрика приложено внешнее электрическое поле напряженности $\mathbf{E}_0$ вдоль оси z , как показано на рис. 1.

В отсутствие слоя сегнетоэлектрика при заданной конфигурации магнитного поля в ферромагнитной пленке в направлении оси y распространяется поверхностная магнитостатическая волна (ПМСВ), дисперсионное соотношение для которой при $k_0 d \ll 1$ имеет вид [27]:

$$\Omega_0 = \omega^2 - \omega_{\perp}^2 - \frac{\omega_M^2 k_0 d}{2} = 0, \quad (1)$$

где $\omega_H = \gamma H_0$, $\omega_M = 4\pi\gamma M_0$, ω — частота, k_0 — волновое число.

В слое сегнетоэлектрика, который является диэлектрическим волноводом, распространяются электромагнитные волны, дисперсионное соотношение для которых имеет вид [10]:

$$\Omega_0^E = 0, \quad (2)$$

где

$$\Omega_0^E = FGQ, \quad F = (\omega^2 \varepsilon / c^2 - k_0^2),$$

$$G = (\text{tg}[\xi D_{FE}/2] + \xi/k_0),$$

$$Q = (\text{ctg}[\xi D_{FE}/2] - \xi/k_0),$$

$$\xi_{k,\omega}^2 = \omega^2 \varepsilon / c^2 - k_0^2,$$

c — скорость света.

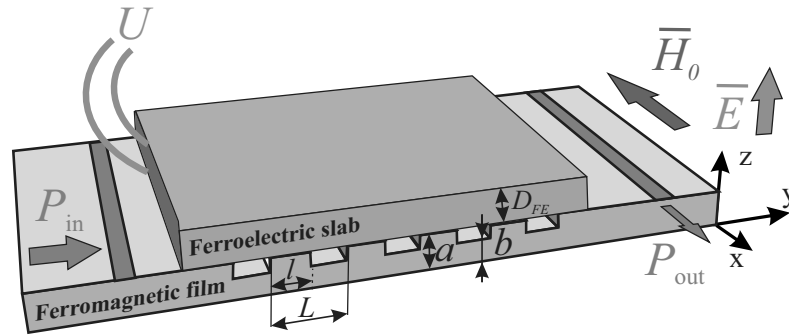


Рис. 1. Схема мультиферроидного кристалла

При наложении сегнетоэлектрического слоя на ферромагнитную пленку волны начинают влиять друг на друга: поля ПМСВ начинают проникать в сегнетоэлектрик, а поля электромагнитной волны в ферромагнитную пленку. Электромагнитное поле ПМСВ, распространяющейся в ферромагнитной пленке, обладает отличными от нуля компонентами E_x , H_y , H_z . ПМСВ порождает волну в слое сегнетоэлектрика с таким же распределением поля, что отвечает волнам ТЕ типа в прямоугольном диэлектрическом волноводе [9]. Рассматриваемые волны имеют только одну компоненту электрического поля E_x и поэтому в уравнения входит только одна компонента тензора диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{xx} = \varepsilon$. Поэтому дальнейшие выкладки остаются верными и для анизотропных сегнетоэлектриков, одна из главных осей которых направлена вдоль x . ТЕ-волн в сегнетоэлектрическом волноводе бесконечно много и их можно пронумеровать в порядке возрастания частоты при фиксированном k_0 . Уравнение $F = 0$ дает решение для однородной по толщине поперечной электромагнитной волны, будем называть ее нулевой модой. Для уравнений $G = 0$ и $Q = 0$ могут быть получены асимптотические решения при малых и больших k_0 . При $k_0 \rightarrow 0$ получим

$$\omega_i = \sqrt{k_0^2 c^2 / \varepsilon + (i-1)^2 \pi^2 c^2 / \varepsilon D_{FE}^2}, \quad i = 2, 3, 4 \dots$$

и

$$\omega_1 = c \sqrt{2k_0 / \varepsilon D_{FE}}.$$

При $k_0 \rightarrow \infty$ получим

$$\omega_i = \sqrt{k_0^2 c^2 / \varepsilon + i^2 \pi^2 c^2 / \varepsilon D_{FE}^2}, \quad i = 1, 2, 3 \dots$$

Уравнение $G = 0$ дает решение для четных номеров i (четных мод), уравнение $Q = 0$ дает решение для нечетных номеров i (нечетных мод). Влияние ПМСВ на ТЕ-волну с номером $i = 0$ очень

слабое, а на моды с номером $i > 0$, наоборот, сильное. Это связано с распределением амплитуды электрического поля по толщине сегнетоэлектрической пластины, а для мод с $i > 0$ оно может изменяться. При этом максимальные амплитуды электрического и магнитного полей для электромагнитной волны, независимо от их номера, сравнимы по величине. В противоположность этому, для ПМСВ электрическое поле меньше магнитного, что объясняется магнитостатической природой волны. Электрическое поле ПМСВ, направленное касательно к границе раздела ФП/СЭ, непрерывно проходит в сегнетоэлектрик и потому остается малым вблизи самой границы. При возбуждении нулевой моды ($i = 0$) оно остается малым также и во всех точках пластины, т. е. энергия ТЕ-волны оказывается малой. При возбуждении моды с номером $i > 0$ электрическое поле ПМСВ, проникающее в сегнетоэлектрик, обязано быть малым только на границе раздела. Внутри сегнетоэлектрика электрические и магнитные поля могут быть велики, т. е. велика и энергия ТЕ-волны. Поскольку групповые скорости ПМСВ всегда много меньше групповых скоростей электромагнитной волны, то возникает точка пересечения дисперсионных характеристик, в которой выполняется условие фазового синхронизма волн: взаимодействие волн резонансно возрастает и возможно образование гибридной электромагнитно-спиновой волны. Точка пересечения дисперсионных кривых магнитостатической волны и моды электромагнитной волны с номером $i = 1$ всегда существует, поскольку эта мода имеет нулевую частоту отсечки. Если при выбранной частоте других пересечений нет, то реализуется двухмодовый режим распространения ГЭМСВ. При увеличении магнитного поля дисперсионная кривая ПМСВ поднимается вверх по частоте, и возникают точки пересечения дисперсионной характеристики ПМСВ с модами электромагнитной

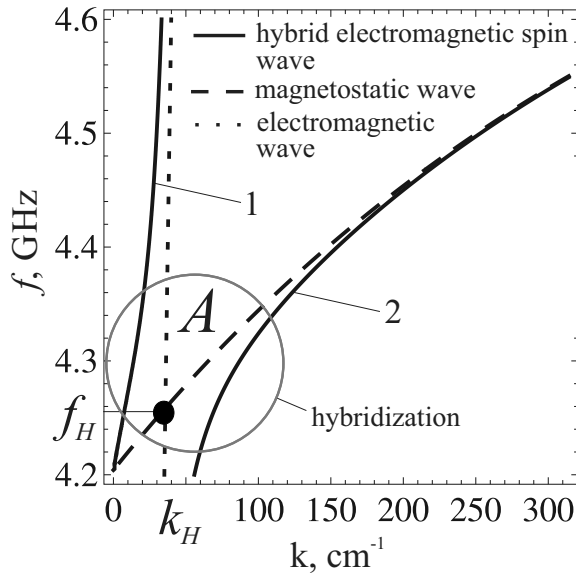


Рис. 2. Дисперсионные характеристики электромагнитной волны в одиночном слое сегнетоэлектрика (пунктирные кривые), ПМСВ в одиночной ферромагнитной пленке (штриховые кривые), ГЭМСВ в структуре ФП/СЭ (сплошные кривые) ($\varepsilon = 3000$, $d = 12$ мкм, $D_{FE} = 500$ мкм)

волны с $i > 1$ — реализуется многомодовый режим. Далее будем рассматривать только двухмодовый режим.

Дисперсионное соотношение для ГЭМСВ в структуре ФП/СЭ этом случае (при $k_0 d = 1$) имеет вид [10]

$$\Omega_0^{FE} = 0, \quad (3)$$

где

$$\Omega_0^{FE} = \Omega_0 \Omega_0^E + \theta, \\ \theta = -\varepsilon d \omega_M \omega^2 (\omega + \omega_H + \frac{\omega_M}{2}) / c^2 k_0$$

— коэффициент связи между магнитостатической волной в ферромагнитной пленке и электромагнитной волной в сегнетоэлектрике, а Ω_0^E — дисперсионное соотношение для первой моды электромагнитной волны ($i = 1$) в сегнетоэлектрике

$$\Omega_0^E = -\omega^2 + c^2 \frac{2k_0}{\varepsilon D_{FE}},$$

которое при $k_0 \rightarrow 0$ можно переписать в виде [14]

$$\Omega_0^E = 0. \quad (4)$$

На рис. 2 показана первая мода электромагнитной волны ($i = 1$) изолированного сегнетоэлектрического волновода (пунктирная кривая), а также закон дисперсии ПМСВ в изолированной ферромагнитной пленке (штриховая кривая), рассчитанные по соотношениям (4) и (1), соответственно.

Видно, что существует точка пересечения их дисперсионных характеристик (точка А с координатами (f_H, k_H)), в которой магнитостатическая и электромагнитная волны распространяются синхронно. Сплошной кривой показан закон дисперсии ГЭМСВ в структуре ФП/СЭ, рассчитанный по соотношению (3). Видно, что вблизи точки А (т. е. вблизи $k_0 = k_H$, здесь и далее на рисунках k_0 обозначено как k) происходит гибридизация волн, что приводит к расталкиванию дисперсионных кривых и образованию двух ветвей ГЭМСВ — быстрой ГЭМСВ (ГЭМСВ-б, ветвь 1) и медленной ГЭМСВ (ГЭМСВ-м, ветвь 2), показанных сплошной кривой на рис. 2. При увеличении ε уменьшается наклон дисперсионной ветви электромагнитной волны, а, следовательно, изменяется и положение точки гибридизации А, которая сдвигается в область больших k .

Вводя в (2) замены вида

$$\omega = -j \frac{\partial}{\partial t}, \quad k = -j \frac{\partial}{\partial y}$$

для амплитуды огибающей ГЭМСВ m получим следующее волновое уравнение:

$$\frac{\partial^4 m}{\partial t^4} - \omega_{\perp}^2 \frac{\partial^2 m}{\partial t^2} + \omega_M^2 d \left(-j \frac{1}{2} \frac{\partial^3}{\partial t^2 \partial y} - \frac{c^2}{\varepsilon D_{FE}} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) m - j \frac{2c^2}{\varepsilon D_{FE}} \frac{\partial m}{\partial y} \left(\frac{\partial^2 m}{\partial t^2} - \omega_{\perp}^2 \right) + \frac{\varepsilon d \omega_M}{c^2} \left(\frac{\partial m}{\partial y} \right)^{-1} \times \times \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left(-\frac{\partial m}{\partial t} + j \left(\omega_H + \frac{\omega_M}{2} \right) \right) = 0. \quad (5)$$

Последний член в (5) описывает связь между ПМСВ в ферромагнитной пленке и электромагнитной волной в сегнетоэлектрике.

Перейдем к рассмотрению периодической мультиферроидной структуры, состоящей из ферромагнитной пленки и слоя сегнетоэлектрика. В такой структуре на поверхность ферромагнитной пленки нанесена периодическая структура с периодом L в виде канавок глубиной Δ ($b = a - \Delta$ — толщина пленки в области канавки, a — толщина пленки в области столбика), шириной p (ширина столбика $l = L - p$), как показано на рис. 1.

В этом случае толщину пленки в уравнении (5) можно представить в виде [28]

$$d = d_0 [1 + \delta_d \cos(2\pi y/L)],$$

где

$$\delta_d = 2\Delta \sin(\pi l/L) / \pi d_0, \quad d_0 = b + \Delta l/L.$$

В соответствии с методом связанных волн [29], решение волнового уравнения с периодическими коэффициентами (5) может быть представлено в виде суммы прямой и отраженной волн:

$$m = \varphi_0 \exp[j(\omega t - k_0 y)] + \\ + \varphi_{-1} \exp[j(\omega t + k_{-1} y)],$$

где $\varphi_{0,-1}$ — медленно меняющиеся комплексные амплитуды огибающих прямых и отраженных (обратных) волн, k_0 — постоянная распространения нулевой гармоники, k_{-1} относится к «-1» гармонике, k_0 и k_{-1} связаны условием Брэгга [29]:

$$k_{-1} = -k_0 + 2k_B,$$

$k_B = \pi/L$ — брэгговское волновое число. Тогда система уравнения для прямых и отраженных ГЭМСВ примет вид

$$\left(\omega^4 - \omega_{\perp}^2 \omega^2 A - \frac{2c^2}{\varepsilon D_{FE}} k_0 (\omega^2 - \omega_{\perp}^2) \right) \varphi_{0,-1} + \\ + \omega_M d_0 \left(\frac{c^2 \omega_M}{\varepsilon D_{FE}} k_0^2 - \right. \\ \left. - \frac{\omega_M}{2} \omega^2 k_0 \frac{\varepsilon \omega^2}{c^2 k_0} \left(\omega + \omega_H + \frac{\omega_M}{2} \right) \right) \varphi_{0,-1} + \\ + \frac{\delta_d}{2} \omega_M d_0 \left(\frac{c^2 \omega_M}{\varepsilon D_{FE}} k_{-1}^2 - \right. \\ \left. - \frac{\omega_M}{2} \omega^2 k_{-1} \frac{\varepsilon \omega^2}{c^2 k_{-1}} \left(\omega + \omega_H + \frac{\omega_M}{2} \right) \right) \varphi_{-1,0} = 0 \quad (6)$$

Дисперсионное уравнение для ГЭМСВ в мультиферроидном кристалле может быть получено из условия совместности системы (6) и имеет следующий вид:

$$\begin{vmatrix} \eta_0^{FE} & \kappa_2^{FE} \\ \kappa_1^{FE} & \eta_{-1}^{FE} \end{vmatrix} = 0, \quad (7)$$

где

$$\eta_{0,-1}^{FE} = \frac{\Omega_{0,-1}^{FE}}{4\omega^3},$$

компоненты Ω_0^{FE} , приравненные к нулю, представляют собой дисперсионные соотношения для прямой ГЭМСВ и определяются соотношением (3) при

$d = d_0$. Компоненты Ω_{-1}^{FE} , приравненные к нулю, представляют собой дисперсионные соотношения для отраженной ГЭМСВ и определяются соотношением (3) при $d = d_0$ и $k_0 \rightarrow k_{-1}$. Компоненты

$$\kappa_{0,-1}^{FE} = \frac{\delta_d}{8\omega^3} \omega_M d_0 \left(\frac{c^2 \omega_M}{\varepsilon D_{FE}} k_{-1,0}^2 - \right. \\ \left. - \frac{\omega_M}{2} \omega^2 k_{-1,0} \frac{\varepsilon \omega^2}{c^2 k_{-1,0}} \left(\omega + \omega_H + \frac{\omega_M}{2} \right) \right)$$

определяют связь между прямой (отраженной) и отраженной (прямой) ГЭМСВ.

3. МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ И УПРАВЛЕНИЯ БРЭГГОВСКИМИ РЕЗОНАНСАМИ

Рассмотрим предельные случаи решения дисперсионного соотношения (7), соответствующие случаю мультиферроидного кристалла, нагруженного диэлектриком, и структуре, состоящей из ферромагнитной пленки и слоя сегнетоэлектрика. В первом случае положим $\varepsilon \rightarrow 1$, в такой структуре распространяются ПМСВ, нагрузка из диэлектрика мало влияет на дисперсионные характеристики. Дисперсионные характеристики прямой и отраженной ПМСВ в мультиферроидном кристалле в отсутствие связи между этими волнами (при $\delta_d = 0$), показаны штриховыми кривыми на рис. 3 а. Дисперсионные характеристики этих волн имеют точку пересечения B с координатами (f_B, k_B) , вблизи которой взаимодействие волн резонансно возрастает и формируется брэгговская запрещенная зона (закрашенная область b на рис. 3 а).

Если ферромагнитный слой имеет постоянную толщину (т. е. $\delta_d = 0$), получаем второй предельный случай и уравнение (7) переходит в дисперсионное соотношение для структуры ГЭМСВ в структуре ФП/СЭ при $d = d_0$, которое совпадает с дисперсионным соотношением (3). Решение данного дисперсионного соотношения показано на рис. 2.

На рис. 3 б показаны дисперсионные характеристики ГЭМСВ в мультиферроидном кристалле, рассчитанные по соотношению (7), в отсутствие связи между волнами (штрих-пунктирные кривые) и при наличии связи между волнами (сплошные кривые).

Из рис. 3 б видно, что в мультиферроидном кристалле формируется две запрещенные зоны (закрашенные области b и c). Одна запрещенная зона формируется в точке пересечения прямых и отраженных ГЭМСВ-м (ветви 2 и 2') (области b). Будем на-

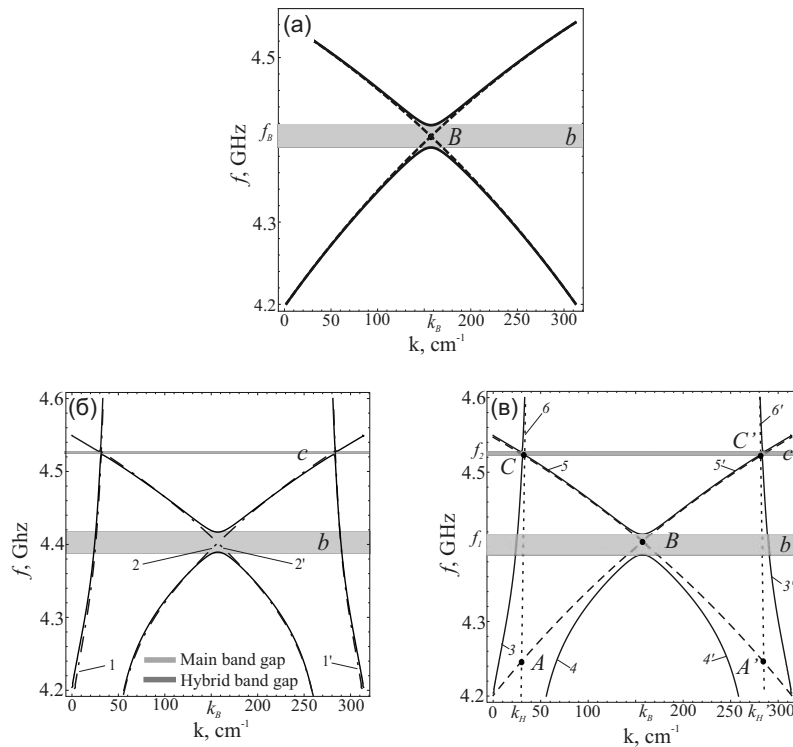


Рис. 3. Дисперсионные характеристики: (а) — магнитоэлектрической волны в одиночной ферромагнитной пленке с канавками в отсутствие связи между прямой и отраженной волнами (штриховые кривые) и при наличии связи между волнами (сплошные кривые); (б, в) — ГЭМСВ в мультиферроидном кристалле, при наличии связи между волнами (сплошные кривые), при отсутствии связи (штрих-пунктирные кривые), магнитоэлектрические волны в одиночной ферромагнитной пленке без канавок (штриховые кривые), электромагнитной волны в одиночном слое сегнетоэлектрика (пунктирные кривые). Параметры: $D_{FE} = 500$ мкм, $H_0 = 860$ Э, $M_0 = 140$ Гс, $a = 12$ мкм, $\Delta = 1$ мкм, $l = L/2$, $\varepsilon = 3000$ (б), 4000 (в), остальные параметры те же, что на рис. 2)

зывать ее основной, так как механизм ее формирования аналогичен механизму формирования запрещенной зоны в одиночной ферромагнитной пленке с канавками. Вторая запрещенная зона формируется в точке пересечения прямой ГЭМСВ-б и отраженной ГЭМСВ-м (ветви 1 и 2'), а также отраженной ГЭМСВ-б и прямой ГЭМСВ-м (ветви 1' и 2) (область с). Будем называть ее гибридной, так как в одиночной ферромагнитной пленке с канавками такая запрещенная зона не формируется.

Рассмотрим механизм формирования обеих запрещенных зон более детально. Также на рис. 3 в приведены дисперсионные характеристики следующих типов волн в изолированных слоях: прямой и отраженной электромагнитных волн в сегнетоэлектрике в отсутствие связи между этими волнами (пунктирные кривые), прямой и отраженной ПМСВ в ферромагнитной пленке с канавками в отсутствие связи между этими волнами (штриховые кривые).

Из дисперсионных зависимостей на рис. 3 в видно, что существует 5 точек пересечения представ-

ленных кривых (точки A , C , A' , C' , B). Гибридизация в точке A (точке пересечения дисперсионных характеристик прямой МСВ и прямой электромагнитной волны) происходит за счет взаимодействия этих волн и аналогична гибридизации, представленной на рис. 2 для ФП/СЭ. В результате образуются две ветви ГЭМСВ (ветви 3 и 4, как показано на рис. 3 в).

Гибридизация в точке A' (точке пересечения дисперсионных характеристик отраженной ПМСВ и отраженной электромагнитной волны) имеет аналогичную природу. В результате образуются две ветви ГЭМСВ (ветви 3' и 4' на рис. 3 в).

В точках C , C' и B образуются две запрещенные зоны. Основная запрещенная зона (область b) образуется вблизи точки B . Центральная частота основной запрещенной зоны f_1 почти соответствует центральной частоте запрещенной зоны периодической ферромагнитной пленки, ненагруженной сегнетоэлектриком f_B , а ширина основной зоны $\Delta f_1 = \Delta f_B$, где Δf_B — ширина запрещенной

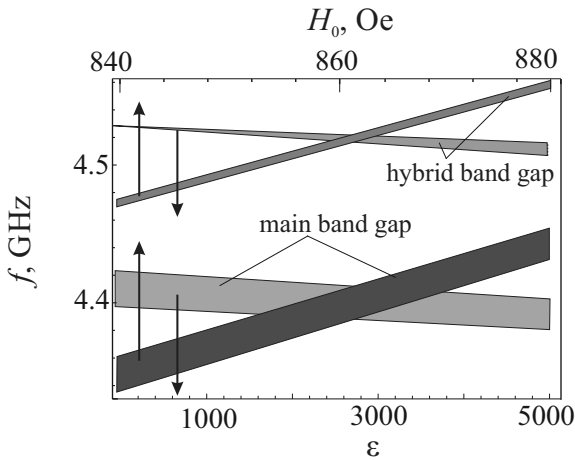


Рис. 4. Зависимость ширины и положения основной (синяя заливка) и гибридной (красная заливка) запрещенных зон в спектре ГЭМСВ от диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика и внешнего магнитного поля. Параметры те же, что на рис. 3

зоны периодической ферромагнитной пленки, в отсутствие сегнетоэлектрика.

Гибридная запрещенная зона образуется вблизи точек C , C' за счет формирования гибридных ветвей 5 и 6 и ветвей $5'$ и $6'$ (область c на рис. 3 в). Гибридная запрещенная зона расположена выше по частоте, чем зона для периодической ферромагнитной пленки ($f_2 > f_B$, где f_2 — центральная частота гибридной запрещенной зоны) и имеет меньшую ширину $\Delta f_2 < \Delta f_B = \Delta f_1$. При $\varepsilon \rightarrow 0$ гибридная запрещенная зона сужается и в пределе пропадает ($\Delta f_2 \rightarrow 0$).

При увеличении ε (см. рис. 3 б, в), т. е. при приближении k_H к k_B , ширина основной зоны остается постоянной, а центральная частота основной зоны f_1 сдвигается к нижней границе полосы пропускания ПМСВ. В свою очередь, с ростом ε гибридная запрещенная зона расширяется и сдвигается вниз по частоте, причем центральная частота этой зоны f_2 приближается к центральной частоте запрещенной зоны периодической ферромагнитной пленки (к точке C , т. е. $f_2 \rightarrow f_B$).

Исследуем более подробно возможность управления характеристиками основной и гибридной запрещенных зон. На рис. 4 представлены результаты расчета положения и ширины основной запрещенной зоны (область b) и гибридной зоны (область c) в зависимости от диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика ε . Видно, что с увеличением диэлектрической проницаемости обе запрещенные зоны сдвигаются вниз по частоте. Ширина основной зоны не меняется, так как механизм ее формирова-

ния обусловлен взаимодействием ПМСВ, а гибридная запрещенная зона расширяется, так как механизм ее формирования связан с взаимодействием ПМСВ и электромагнитной волны. На рис. 4 также показаны зависимости положения запрещенных зон от величины внешнего магнитного поля. Видно, что с увеличением поля обе запрещенные зоны сдвигаются вверх по частоте, ширина их не изменяется.

4. ВЛИЯНИЕ НЕЛИНЕЙНОСТИ НА БРЭГГОВСКИЕ РЕЗОНАНСЫ

Основную роль в нелинейных процессах в ферромагнетиках играет увеличение угла прецессии магнитных моментов атомов при увеличении амплитуды сигнала, что приводит к изменению продольной компоненты магнитного момента. Введем магнитную нелинейность для ПМСВ в ферромагнитной среде в виде [20, 21]

$$\omega_M^N = \omega_M(1 - |u|^2), \quad (8)$$

где

$$|u|^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\omega_H^2}{\omega_{\perp}^2} \right) |m|^2.$$

В сегнетоэлектрическом слое нелинейность может быть учтена в виде зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика от электрического поля [22, 23]:

$$\varepsilon^N = \varepsilon + N_{\varepsilon}|E|^2, \quad (9)$$

где ε^N — относительная диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика, ε — линейная часть диэлектрической проницаемости, N_{ε} — коэффициент нелинейности, $|E|$ — напряженность электрического поля. Поскольку ПМСВ порождает в слое сегнетоэлектрика электромагнитную волну ТЕ типа, электрическое поле которой имеет только одну компоненту E_x , то можно положить в уравнении (9) $|E|^2 = |E_x|^2$ и $\varepsilon_{xx} = \varepsilon$, $\varepsilon_{N_{xx}} = \varepsilon_N$.

Связь между безразмерной амплитудой входного сигнала и напряженностью электрического поля в мультиферроидной структуре была получена в работе [24] в следующем виде:

$$|E_x|^2 = C(\omega, k)|u|^2. \quad (10)$$

Для вывода нелинейного закона дисперсии воспользуемся линейным законом дисперсии (7) и подставим в него выражения (8), (9) и (10), которые описывают нелинейные свойства среды.

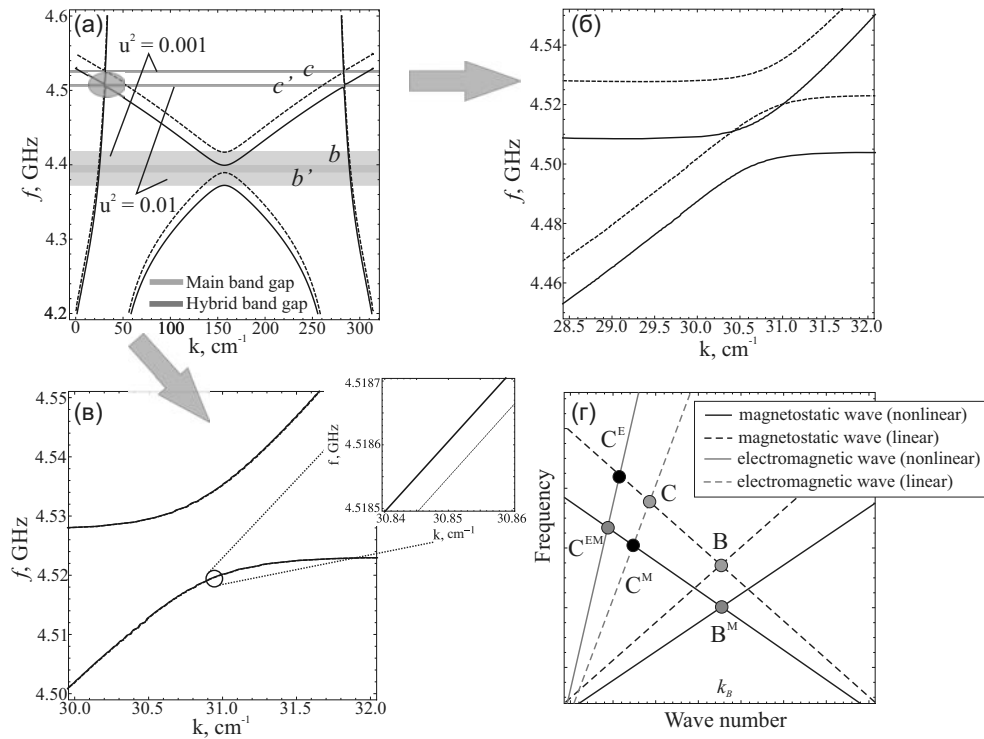


Рис. 5. Дисперсионные характеристики ГЭМСБ в мультиферроидном кристалле при $|u|^2 = 0.001$ (линейный случай, штриховые кривые), $|u|^2 = 0.01$ (нелинейный случай, сплошные кривые) и с учетом магнитной и электрической нелинейности (а), только магнитной нелинейности (б), только электрической нелинейности (в). Параметры: $N_\varepsilon = -7.7 \cdot 10^{-8}$, остальные параметры те же, что на рис. 3. Схематическое изображение дисперсионных характеристик магнитостатической волны в изолированной ферромагнитной пленке (черные линии) и электромагнитной волны в изолированном сегнетоэлектрике (красные линии). Штриховыми линиями показаны линейные режимы, сплошными — нелинейные

На рис. 5 а показаны дисперсионные характеристики ГЭМСБ в мультиферроидном кристалле, рассчитанные по полученному дисперсионному соотношению, в линейном случае при $|u|^2 = 0.001$ (штриховые кривые) и с учетом магнитной и электрической нелинейностей (сплошные кривые). Видно, что при увеличении амплитуды сигнала u основная и гибридная запрещенные зоны сдвигаются вниз по частоте. На рис. 5 б, в приведены дисперсионные характеристики в области частот вблизи гибридной запрещенной зоны при учете только магнитной нелинейности ($N_\varepsilon = 0$, рис. 5 б) и только электрической нелинейности ($N_\varepsilon \neq 0$, рис. 5 в). Видно, что действие магнитной нелинейности приводит к сдвигу дисперсионных характеристик вниз по частоте, а действие электрической нелинейности приводит к сдвигу вверх по частоте.

Влияние электрической и магнитной нелинейности может быть объяснено с помощью простых геометрических соображений. На рис. 5 г качественно показаны дисперсионные характеристики прямых и отраженных ПМСБ в изолированной ферромагнит-

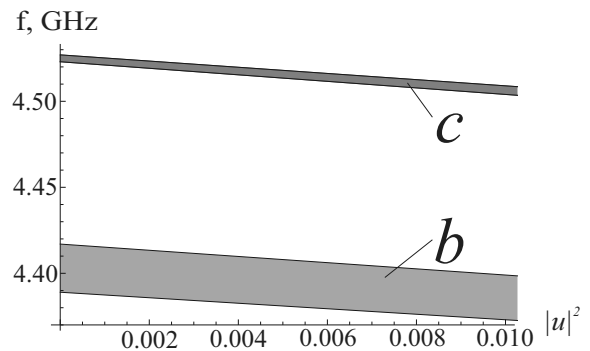


Рис. 6. Зависимость положения и ширины основной (синяя заливка) и гибридной (красная заливка) запрещенных зон в мультиферроидного кристалла от квадрата амплитуды

ной пленке (черные линии) и электромагнитной волны в изолированном сегнетоэлектрике (красные линии). Штриховыми линиями показаны линейные режимы, сплошными — нелинейные. В линейном случае точке B будет соответствовать центр основной запрещенной зоны, а точке C — центр гибридной запрещенной зоны.

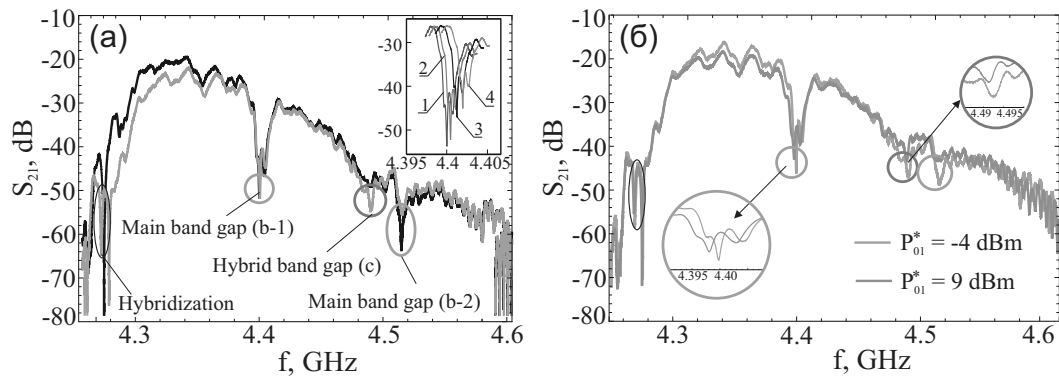


Рис. 7. (а) — Амплитудно-частотные характеристики ПМСВ в пленке железо-иттриевого граната с канавками (черная кривая) и ГЭМСВ в мультиферроидном кристалле (оранжевая кривая) при мощности входного сигнала $P_{01}^* = -4$ дБм. (б) — ГЭМСВ в мультиферроидном кристалле при мощности входного сигнала $P_{01}^* = -4$ дБм (оранжевая кривая) и $P_{01}^* = 9$ дБм (зеленая кривая). Области запрещенных зон отмечены овалами. На вставке к рис. (а) фрагмент АЧХ, включающий гибридную запрещенную зону (зону с) при различных напряженностях электрического поля: $E = 0$ (кривая 1), 6 (кривая 2), 12 (кривая 3), 16 кВ/см (кривая 4). На вставках к рис. (б) показаны фрагменты АЧХ в области запрещенной зоны

При учете только магнитной нелинейности увеличение амплитуды приводит к уменьшению намагниченности в соответствии с (8). В результате происходит сдвиг дисперсионных характеристик вниз по частоте, и центр основной запрещенной зоны оказывается ниже по частоте (точка B^M), чем в линейном случае, показанном точкой B . Центр гибридной запрещенной зоны (точка C) сдвигается вниз по частоте и по волновому числу относительно линейного случая и попадает в точку C^M .

При учете только электрической нелинейности при увеличении амплитуды и $N_\epsilon < 0$ происходит уменьшение значения диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика в соответствии с соотношением (9) с учетом (10). В результате угол наклона ветви электромагнитной волны к оси волновых чисел увеличивается. В этом случае положение центра гибридной зоны сдвигается вверх по частоте (точка C^E на рис. 5 г) и вниз по волновому числу относительно линейного случая, показанного точкой C . При $N_\epsilon < 0$ с увеличением амплитуды диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика увеличивается и гибридная запрещенная зона сдвигается вниз по частоте. На положение центра основной зоны электрическая нелинейность не влияет.

При учете магнитной и электрической нелинейности (при $N_\epsilon < 0$) центр гибридной запрещенной зоны будет расположен, соответственно, в точке C^{EM} , а центр основной зоны — в точке B^M . Видно, что в этом случае действие электрической нелинейности на положение гибридной запрещенной зоны противоположно действию магнитной нелиней-

ности. Теоретически, действия электрической и магнитной нелинейности могут быть скомпенсированы и сдвига гибридной запрещенной зоны при увеличении амплитуды не произойдет. Величина сдвига запрещенных зон определяется значениями коэффициентов нелинейности q , N_ϵ и $C(\omega, k)$.

На рис. 6 показана зависимость ширины и положения основной запрещенной зоны (показана синей заливкой) и гибридной запрещенной зоны (показана красной заливкой) от квадрата амплитуды $|u|^2$. Видно, что увеличение амплитуды приводит к сдвигу обеих запрещенных зон вниз по частоте. Видно, что основное влияние на характеристики запрещенных зон в исследуемой структуре оказывает магнитная нелинейность.

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Для экспериментального исследования использовался макет, выполненный на основе пленки железо-иттриевого граната толщиной $a = 12$ мкм и намагниченностью насыщения $M_0 = 140$ Гс. На поверхности пленки создавалась периодическая система канавок с периодом $L = 200$ мкм, шириной канавки $p = 100$ мкм, глубиной канавки $\Delta = 1$ мкм. Полученный таким образом мультиферроидный кристалл имел прямоугольную форму: ширина $w = 2$ мм, длина 13 мм. На поверхности пленки железо-иттриевого граната располагался сегнетоэлектрический слой титаната бария-стронция

($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_2$) толщиной 500 мкм, длиной 5 мм, шириной 2 мм и диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 4000$, как показано на рис. 1. Таким образом, область перекрытия пленки железо-иттриевого граната и пластины титаната бария-стронция составляла 5 мм. На обе поверхности пластины были напылены хромовые электроды толщиной около 100 нм. Такая толщина электродов меньше глубины скин-слоя для СВЧ-полей рабочей частоты. Электроды служили для подачи управляющего напряжения. Для возбуждения и приема ПМСВ использовались микрополосковые преобразователи шириной 30 мкм. Преобразователи расположены на поверхности пленки железо-иттриевого граната на расстоянии 7 мм друг относительно друга. Расстояние от преобразователей до границ слоя титаната бария-стронция составляло 1 мм. Постоянное магнитное поле $H_0 = 860$ Э прикладывалось параллельно преобразователям.

В частности, для структуры на основе пленки железо-иттриевого граната ($M_0 = 140$ Гс) и слоя титаната бария-стронция (характерное значение $N_\varepsilon = -7.7 \cdot 10^{-8} > 0$ [30]) коэффициент связи $C(\omega, k) > 0$ во всем диапазоне частот ПМСВ. Для мультиферроидного кристалла на основе таких материалов сдвиг запрещенной зоны за счет действия магнитной нелинейности уменьшается благодаря действию электрической нелинейности, как видно из рис. 5 г.

На рис. 7 а черными кривыми показана амплитудно-частотная характеристика (АЧХ) ПМСВ в одиночной ферромагнитной пленке с канавками при уровне входного сигнала $P_{01}^* = -4$ дБм. Отчетливо видно два минимума, соответствующих запрещенным зонам первого и второго брэгговского резонанса в мультиферроидном кристалле.

Минимумы наблюдаются на частотах $f_1 = 4.4$ ГГц (b-1) и $f_{12} = 4.52$ ГГц (b-2). Амплитудно-частотная характеристика ГЭМСВ в мультиферроидном кристалле показана оранжевым цветом на рис. 7 а. Видно, что в этом случае между первой и второй брэгговскими запрещенными зонами (выделены серыми овалами) на частоте $f_2 = 4.49$ ГГц формируется дополнительная запрещенная зона (выделена красным овалом). Данную дополнительную запрещенную зону можно трактовать, как гибридную запрещенную зону. На вставке к рис. 7 а показано влияние электрического поля на положение гибридной запрещенной зоны. Видно, что при напряженности электрического поля $E = 16$ кВ/см запрещенная зона смещается на величину порядка 1 МГц вверх по частоте.

На следующем этапе было исследовано влияние нелинейности на характеристики запрещенных зон в мультиферроидном кристалле при увеличении мощности входного сигнала. На рис. 7 б приведены амплитудно-частотные характеристики ГЭМСВ в мультиферроидном кристалле при уровнях входного сигнала $P_{01}^* = -4$ дБм (оранжевая кривая) и $P_{01}^* = 9$ дБм (зеленая кривая). Видно, что при увеличении мощности входного сигнала имеет место сдвиг первой основной запрещенной зоны (выделена синим овалом) и гибридной запрещенной зоны (выделена красным овалом) на величину порядка 2 МГц. Для мощности $P_{01}^* = 9$ дБм значение амплитуды сигнала, рассчитанное в соответствии с [31], составляет $u = 0.013$. Теоретическое значение сдвига гибридной запрещенной зоны при такой амплитуде составляет 3 МГц. Различие эксперимента и теории можно объяснить потерями в структуре, которые не учитывались в предложенной модели.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выявлены особенности брэгговских резонансов гибридных электромагнитных спиновых волн в мультиферроидном кристалле с двойной нелинейностью. Построена теоретическая модель и показано, что основным механизмом формирования основной и гибридной запрещенных зон в такой структуре является взаимодействие прямых и отраженных от периодических неоднородностей гибридных электромагнитных спиновых волн. Показана возможность частотной перестройки каждой из запрещенных зон с помощью внешнего электрического и магнитного полей. Проведен учет двух типов нелинейности в системе — магнитной и электрической. Показано, что учет магнитной нелинейности приводит к сдвигу обеих запрещенных зон вниз по частоте. Учет электрической нелинейности не влияет на основную запрещенную зону, однако приводит к сдвигу гибридной запрещенной зоны, как вверх, так и вниз по частоте, в зависимости от типа электрической нелинейности сегнетоэлектрика. В общем случае, действие электрической и магнитной нелинейности на гибридную запрещенную зону может быть скомпенсировано. Экспериментально показано, что для структуры на основе пленки железо-иттриевого граната и пластины титаната бария-стронция увеличение мощности входного сигнала от -4 до 9 дБм приводит к сдвигу обеих запрещенных зон вниз по частоте на величину порядка 2 МГц.

Таким образом, действие двойной нелинейности открывает возможности частотной перестройки либо одного, либо обоих брэгговских резонансов в спектре гибридных электромагнитных спиновых волн, что позволит осуществлять узко-частотную настройку частотно-селективных СВЧ-устройств с помощью мощности входного сигнала. Полученные результаты позволяют расширить функциональные возможности СВЧ-устройств за счет управления, как помощью электрического и магнитного поля, так и мощности входного сигнала.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-79-30027).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Barman, G. Gubbiotti, S. Ladak et al., *J. of Physics: Cond. Matt.* **33**, 413001 (2021).
2. Q. Wang, M. Kewenig, M. Schneider et al., *Nature Electronics* **3**, 765 (2020).
3. H. Qin, R. B. Hollander, L. Flajsman and et al., *Nature Communications* **12**, 2293 (2021).
4. B. Heinz, T. Bracher, M. Schneider et al., *Nano Letters* **20**, 4220 (2020).
5. V. Garcia, M. Bibes, and A. Barthelemy, *Comptes Rendus Physique* **16**, 168 (2015).
6. A. P. Pyatakov and A. K. Zvezdin, *Physics-Uspekhi* **55**, 557 (2012).
7. N. X. Sun and G. Srinivasan, *SPIN* **02**, 1240004 (2012).
8. C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong et al., *J. App. Phys.* **103**, 031101 (2008).
9. В. Б. Анфиногенов, Т. Н. Вербицкая, П. Е. Зильберман и др., *ПЖТФ* **12**, 454 (1986).
10. О. Г. Вендик, Б. А. Калиникос, С. И. Митева, *Изв.вузов. Радиоэлектроника* **24**, 52 (1981).
11. A. A. Nikitin, A. V. Kondrashov, A. B. Ustinov et al., *J. App. Phys.* **122**, 153903 (2017).
12. I. A. Ustinova, A. A. Nikitin, and A. B. Ustinov, *Technical Physics* **61**, 473 (2016).
13. М. А. Морозова, О. В. Матвеев, Ю. П. Шараевский и др., *ФТТ* **58**, 266 (2016).
14. M. A. Morozova, S. V. Grishin, A. V. Sadovnikov et al., *IEEE Trans. on Magnetics* **51**, 2802504 (2015).
15. А. В. Дроздовский, А. А. Никитин, А. Б. Устинов и др., *ЖТФ* **84**, 87 (2014).
16. И. А. Устинова, А. А. Никитин, А. Б. Устинов, *ЖТФ* **86**, 155 (2016).
17. A. A. Nikitin, A. A. Nikitin, and A. V. Kondrashov, *J. Appl. Phys.* **122**, 153903 (2017).
18. А. Б. Устинов, Б. А. Калиникос, *ПЖТФ* **40**, 58 (2014).
19. S. L. Vysotsky and Y. A. Filimonov, *Int. Simp. «Spin Waves»*, Saint Petersburg, **156** (2013).
20. P. E. Wigen, *Nonlinear Phenomena and Chaos in Magnetic Materials*, World Scientific Publishing Company, **260** (1994).
21. D. D. Stancil and A. Prabhakar, *Spin Waves. Theory and applications*, Springer, **348** (2009).
22. A. Scott, *Nonlinear Science*, Oxford Univ. Press, **504** (2003).
23. G. P. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics*, San Diego: Academic press, **629** (2013).
24. М. А. Черкасский, А. А. Никитин, Б. А. Калиникос, *ЖЭТФ* **149**, 839 (2016).
25. М. А. Черкасский, Б. А. Калиникос, *ПЖЭТФ* **97**, 707 (2013).
26. А. Г. Глущенко, *ФТТ* **33**, 1635 (1991).
27. А. В. Вашковский, В. С. Стальмахов, Ю. П. Шараевский, *Магнитостатические волны в электронике сверхвысоких частот*, Саратовский университет, (1993).
28. М. А. Morozova, A. Y. Sharaevskaya, A. V. Sadovnikov et al., *J. Appl. Phys.* **120**, 223901 (2016).
29. D. Marcuse, *Theory of Dielectric Optical Waveguides*, **257**, Academic press, New York, (1974).
30. L. Z. Cao, B. L. Cheng, S. Y. Wang et al., *J. Appl. Phys.* **98**, 034106 (2005).
31. А. К. Звездин, *ЖЭТФ* **84**, 606 (1983).

МАГНИТОСТАТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ НАРУШЕНИЯ КИРАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ В МНОГОСЛОЙНЫХ МАГНИТНЫХ СТРУКТУРАХ

М. А. Кузнецов^{*}, А. А. Фраерман^{**}

Институт физики микроструктур Российской академии наук
603950, Нижний Новгород, Россия

Поступила в редакцию 24 марта 2023 г.,
после переработки 24 марта 2023 г.
Принята к публикации 26 марта 2023 г.

Показано, что в энергии ферромагнитной пленки, расположенной на парамагнитной или сверхпроводящей подложке, появляется вклад, имеющий вид взаимодействия Дзялошинского–Мория. Этот вклад возникает в результате магнитостатического взаимодействия намагниченности ферромагнитной пленки с индуцируемыми ею намагниченностью в парамагнетике или сверхтоком в сверхпроводнике и приводит к снятию кирального вырождения, невзаимности спиновых волн и формированию киральных состояний, таких как магнитные скирмионы. Сделанные оценки указывают на возможность экспериментального наблюдения предсказанных эффектов.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой

DOI: 10.31857/S0044451023100048
EDN: XKCUEC

1. ВВЕДЕНИЕ

Известной причиной нарушения киральной магнитной симметрии является взаимодействие Дзялошинского–Мория (ДМ), которое существует в системах без центра инверсии [1, 2] и приводит к формированию экзотических магнитных состояний: скирмионов и магнитных спиралей [3, 4], а также к невзаимности спиновых волн [5, 6]. Такая ситуация реализуется, например, в кристаллах MnSi [7] и в искусственных многослойных структурах ферромагнетик/«тяжелый» металл (ФМ/ТМ) [8, 9]. Микроскопическим механизмом, ответственным за возникновение взаимодействия ДМ, которое еще называют «антисимметричным» обменом, является спин-орбитальная связь. Так, наличие спин-орбитального взаимодействия в газе электронов проводимости приводит к особенностям его магнитной восприимчивости и возникновению неколлинеарного магнитного состояния двух магнитных ионов, помещенных в такой газ [10, 11]. В настоящей статье речь пой-

дет о другом, магнитостатическом механизме нарушения киральной симметрии ферромагнетиков, рассмотренном в работах [12–17].

Запишем энергию магнитостатического взаимодействия в виде

$$E_{MS} = \frac{1}{2} \iint D_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') M_{\alpha}(\mathbf{r}) M_{\beta}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (1)$$

где $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ — намагниченность в точке с радиус-вектором $\mathbf{r}$, $D_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — тензор магнитостатического взаимодействия, обладающий очевидным свойством $D_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = D_{\beta\alpha}(\mathbf{r}', \mathbf{r})$. В однородной и изотропной среде этот тензор зависит только от модуля расстояния $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ и является симметричным. В средах с неоднородной магнитной проницаемостью антисимметричная часть магнитостатического тензора $D_{\alpha\beta}^a(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -D_{\beta\alpha}^a(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ может быть отлична от нуля. Антисимметричный тензор второго ранга можно представить в виде

$$D_{\alpha\beta}^a = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \eta_{\gamma},$$

где $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ — тензор Леви-Чивиты, $\boldsymbol{\eta}$ — псевдовектор. Следовательно, в магнитостатической энергии возникает слагаемое вида

$$\frac{1}{2} \iint (\boldsymbol{\eta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot [\mathbf{M}(\mathbf{r}) \times \mathbf{M}(\mathbf{r}')]) d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (2)$$

^{*} E-mail: kuznetsov@ipmras.ru

^{**} E-mail: andr@ipmras.ru

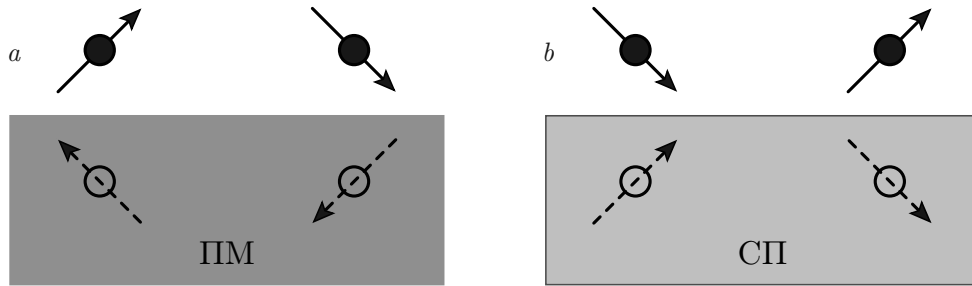


Рис. 1. Схематическое изображение двух магнитных диполей над идеальным ПМ (a) и СП (b). Штриховыми стрелками показаны диполи изображения

которое мы будем называть эффективной энергией ДМ. Псевдовектор $\boldsymbol{\eta}$ можно записать в виде

$$\boldsymbol{\eta} = \eta_0 [\nabla\mu \times \mathbf{d}],$$

где η_0 — скалярная функция расстояния $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, $\nabla\mu$ — градиент магнитной проницаемости в рассматриваемой неоднородной среде, $\mathbf{d} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$. Из приведенных формул следует, что магнитостатическая энергия в неоднородной среде зависит от киральности распределения намагниченности, так как векторное произведение в различных точках образца и определяет эту киральность. Простейший способ реализации среды с $\nabla\mu \neq 0$ — плоский контакт ФМ-пленки с подложкой, характеризующейся собственной магнитной проницаемостью, отличной от единицы. Это может быть, например, парамагнитная (ПМ) [12, 15–17] или диамагнитная (сверхпроводящая, СП) [13–17] подложка. Для иллюстрации рассмотрим два магнитных диполя, расположенных над идеальным ПМ ($\mu \rightarrow +\infty$) и идеальным СП ($\mu \rightarrow 0$). В случае ПМ (СП) на границе раздела обращается в нуль тангенциальная (нормальная) компонента магнитного поля. Удовлетворить этим граничным условиям можно, вводя диполи изображения так, как показано на рис. 1. Магнитные поля, индуцированные этими диполями изображения, приводят к неколлинеарному основному состоянию [14]. В случае ПМ основным является состояние с вращением магнитного момента «по часовой стрелке», а для СП знак киральности основного состояния противоположный. Различные знаки киральности в ориентациях двух диполей соответствуют общему утверждению об определяющем влиянии направления градиента магнитной восприимчивости в формуле (2). Учет конечности глубины проникновения магнитного поля в СП и магнитной восприимчивости ПМ приводит к уменьшению эффекта, но не к его исчезновению.

Далее мы изложим основные результаты наших теоретических исследований статических и

динамических свойств ФМ-пленки, отделенной от ПМ (СП)-подложки тонким слоем диэлектрика. В разд. 2 излагается общий подход к решению проблемы и выводятся основные формулы. В разд. 3 анализируется спектр спиновых волн (СВ) в рассматриваемых системах и невзаимность СВ. В разд. 4 рассмотрен процесс распада однородного магнитного состояния, а в разд. 5 исследуются возможные киральные основные состояния. В Заключение приводится краткое описание полученных результатов.

2. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМ ФМ/ПМ И ФМ/СП

Пусть ФМ-пленка расположена в области $0 < z < h$, а ПМ- или СП-подложка — в области $z < 0$. Под ПМ-подложкой мы понимаем ФМ-материал с $T_c \leq T$, а СП-подложку рассматриваем в лондоновском приближении при $T_c > T$, где T — температура системы, T_c — критическая точка соответствующего фазового перехода: ферромагнетик–парамагнетик для ПМ-подложки и сверхпроводник–нормальный металл для СП-подложки. Мы считаем ФМ-пленку достаточно тонкой, т.е. $h \ll L_0$, где $L_0 = (2A_{ex}/M_0^2)^{1/2}$, A_{ex} и M_0 — обменная длина, обменная жесткость и намагниченность насыщения ФМ-пленки соответственно. Малость толщины пленки по сравнению с ее обменной длиной позволяет нам считать намагниченность $\mathbf{M}$ независимой от координаты z .

Пусть в ФМ-пленке существует неоднородное распределение $\mathbf{M}(\boldsymbol{\rho})$, $\boldsymbol{\rho} = (x, y)$, индуцирующее намагниченность $\mathbf{m}(\boldsymbol{\rho}, z)$ или сверхток $\mathbf{j}_s(\boldsymbol{\rho}, z)$ в ПМ- или СП-подложке, которые посредством собственных полей рассеяния влияют на исходное распределение $\mathbf{M}(\boldsymbol{\rho})$. Определению энергии такого магнитостатического взаимодействия посвящен данный раздел. Сначала мы обсудим устройство свободных энергий систем ФМ/ПМ (разд. 2.1) и ФМ/СП (разд. 2.2), а затем приведем общее выражение для магнитостатической энергии (разд. 2.3).

2.1. Система ФМ/ПМ

Полная свободная энергия F системы ФМ/ПМ может быть записана как сумма трех вкладов, F_0 , F_- и F_+ , связанных соответственно с областями $0 < z < h$, $z < 0$ и $z > h$, т. е.

$$F = F_0 + F_- + F_+, \quad (3a)$$

$$F_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^h \left[\frac{L_0^2}{2} \sum_{\alpha=1}^2 \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial x_\alpha} \right)^2 - \frac{1}{2} K_a M_z^2 - (\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{ext}) - (\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_0) - \frac{\mathbf{H}_0^2}{8\pi} \right] d\rho dz, \quad (3b)$$

$$F_- = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^0 \left[\frac{1}{2\chi} \mathbf{m}^2 - (\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}_-) - \frac{\mathbf{H}_-^2}{8\pi} \right] d\rho dz, \quad (3c)$$

$$F_+ = - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_h^{+\infty} \frac{\mathbf{H}_+^2}{8\pi} d\rho dz. \quad (3d)$$

В формуле (3b) первые три слагаемых представляют собой соответственно обменную энергию, энергию магнитной анизотропии, характеризующую постоянную K_a , и энергию Зеемана во внешнем поле $\mathbf{H}_{ext}$. Последние слагаемые в формулах (3b), (3c) и формула (3d) описывают энергии магнитостатических полей $\mathbf{H}_0$ ($0 < z < h$), $\mathbf{H}_-$ ($z < 0$) и $\mathbf{H}_+$ ($z > h$), создаваемых всеми магнитными зарядами в системе. Эти поля можно определить, решая уравнения Максвелла $\text{div } \mathbf{B} = 0$ и $\text{rot } \mathbf{H} = 0$, где $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathfrak{M}$, $\mathfrak{M}(\rho, z) = \mathbf{m}(\rho, z) \theta(-z) + \mathbf{M}(\rho) \theta(z) \theta(h-z)$, $\theta(t)$ — ступенчатая функция Хевисайда, а $\mathbf{H}$ совпадает с $\mathbf{H}_0$, $\mathbf{H}_-$ или $\mathbf{H}_+$ в соответствующих областях пространства. Будем считать, что $\mathbf{m} = \chi \mathbf{H}_-$, где $\chi(T) = C/(T - T_c)$ — восприимчивость ПМ, C — константа Кюри. Используя последнее соотношение и электромагнитные граничные условия, перепишем свободную энергию F в виде

$$F = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^h \left[\frac{L_0^2}{2} \sum_{\alpha=1}^2 \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial x_\alpha} \right)^2 - \frac{1}{2} K_a M_z^2 - (\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{ext}) - \frac{1}{2} (\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_0) \right] d\rho dz. \quad (4)$$

Последнее слагаемое формулы (4) представляет собой магнитостатическую энергию ФМ-пленки, выражение для которой будет приведено в разд. 2.3.

2.2. Система ФМ/СП

В случае системы ФМ/СП удобно перейти к свободной энергии, являющейся функцией магнитной индукции. Тогда вклады F_0 , F_- и F_+ принимают вид

$$F_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^h \left[\frac{L_0^2}{2} \sum_{\alpha=1}^2 \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial x_\alpha} \right)^2 - \frac{1}{2} K_a M_z^2 - (\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{ext}) - (\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}_0) + \frac{\mathbf{B}_0^2}{8\pi} \right] d\rho dz, \quad (5a)$$

$$F_- = \frac{1}{8\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^0 \left[\mathbf{B}_-^2 + \lambda^2 (\text{rot } \mathbf{B}_-)^2 \right] d\rho dz, \quad (5b)$$

$$F_+ = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_h^{+\infty} \frac{\mathbf{B}_+^2}{8\pi} d\rho dz. \quad (5c)$$

Первый и второй члены в формуле (5b) представляют собой энергии магнитостатического поля и сверхпроводящего тока соответственно. Магнитостатические поля $\mathbf{B}_0$ ($0 < z < h$), $\mathbf{B}_-$ ($z < 0$) и $\mathbf{B}_+$ ($z > h$) индуцируются намагниченностью $\mathbf{M}$ и сверхтоком $\mathbf{j}_s$. Эти поля можно определить, решая уравнения Максвелла $\text{rot } \mathbf{B} = 4\pi \mathbf{j}/c$, $\text{div } \mathbf{B} = 0$, где

$$\mathbf{j}(\rho, z) = c \text{rot}[\mathbf{M}(\rho) \theta(z) \theta(h-z)] + \theta(-z) \mathbf{j}_s(\rho, z),$$

а $\mathbf{B}$ совпадает с $\mathbf{B}_0$, $\mathbf{B}_-$ или $\mathbf{B}_+$ в соответствующих областях пространства. Будем считать, что $\mathbf{j}_s$ подчиняется уравнению Лондонов, т. е. $\mathbf{j}_s = -c \mathbf{A}_- / (4\pi \lambda^2)$, где $\lambda(T) = \lambda_0 / [(1 - T/T_c)]^{1/2}$ — лондоновская глубина проникновения поля, $\mathbf{A}_-$ — векторный потенциал в области $z < 0$ ($\mathbf{B}_- = \text{rot } \mathbf{A}_-$). Используя связь $\mathbf{j}_s$ и $\mathbf{A}_-$, а также электромагнитные граничные условия, приведем свободную энергию F к виду

$$F = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^h \left[\frac{L_0^2}{2} \sum_{\alpha=1}^2 \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial x_\alpha} \right)^2 - \frac{1}{2} K_a M_z^2 - (\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{ext}) - \frac{1}{2} (\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}_0) \right] d\rho dz. \quad (6)$$

Последнее слагаемое формулы (6) представляет собой магнитостатическую энергию ФМ-пленки, выражение для которой будет приведено в разд. 2.3.

2.3. Магнитостатическая энергия и эффективное взаимодействие Дзялошинского – Мория

Последние слагаемые в формулах (4) и (6) представляют собой магнитостатическую энергию в системах ФМ/ПМ и ФМ/СП, $F_{MS} = F_{MS}^{intra} + F_{MS}^{inter}$, состоящую из двух вкладов. Один из них, F_{MS}^{intra} , соответствует взаимодействию между магнитными моментами внутри ФМ-пленки, а другой, F_{MS}^{inter} , — взаимодействию между $\mathbf{M}$ и $\mathbf{m}$ или $\mathbf{M}$ и $\mathbf{j}_s$ (межслоевой вклад). Приведенные выше вклады имеют следующий вид [17]:

$$F_{MS}^{intra(inter)} = \frac{S^2}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} D_{\alpha\beta}^{intra(inter)}(\mathbf{q}) M_{\alpha}(-\mathbf{q}) \times M_{\beta}(\mathbf{q}) d\mathbf{q}, \quad (7a)$$

$$D_{\alpha\beta}^{intra}(\mathbf{q}) = \frac{2\pi}{q} \left\{ [qh - (1 - e^{-qh})] \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{q^2} + (1 - e^{-qh}) \delta_{\alpha z} \delta_{\beta z} \right\}, \quad (7b)$$

$$D_{\alpha\beta}^{inter}(\mathbf{q}) = qh D_{eff}(q) \left(\frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{q^2} - \frac{iq_{\alpha}}{q} \delta_{\beta z} + \frac{iq_{\beta}}{q} \delta_{\alpha z} + \delta_{\alpha z} \delta_{\beta z} \right), \quad (7c)$$

где S — площадь системы, i — мнимая единица, $\mathbf{M}(\mathbf{q})$ — фурье-образ намагниченности $\mathbf{M}(\rho)$, $\mathbf{q} = (q_x, q_y, 0)$ — двумерный волновой вектор, $\delta_{\alpha\beta}$ — тензор Кронекера, D_{eff} — эффективная постоянная ДМ,

$$D_{eff}(q) = -\frac{\pi\kappa(q)}{q^2 h} (1 - e^{-qh})^2. \quad (8)$$

Здесь $\kappa(q)$ — параметр, характеризующий подложку,

$$\kappa(q) = \begin{cases} \frac{2\pi\chi}{1+2\pi\chi} & \text{для ФМ/ПМ,} \\ -\frac{\sqrt{q^2\lambda^2+1}-q\lambda}{\sqrt{q^2\lambda^2+1}+q\lambda} & \text{для ФМ/СП.} \end{cases} \quad (9)$$

Величина параметра κ чувствительна к изменению T в окрестности T_c и лежит в интервале $[0, 1]$ (ФМ/ПМ) или $[-1, 0]$ (ФМ/СП), причем $\kappa = 1$ (-1), когда $\chi \rightarrow \infty$, $T = T_c$ ($q\lambda \ll 1$, $T = 0$). Заметим, что знак κ и, следовательно, знак D_{eff} зависят от типа подложки (ПМ или СП).

Поскольку F_{MS}^{intra} и F_{MS}^{inter} совпадают по форме, удобно ввести тензор $D_{\alpha\beta} = D_{\alpha\beta}^{intra} + D_{\alpha\beta}^{inter}$, описывающий полную магнитостатическую энергию F_{MS} . Этот тензор можно представить в виде суммы двух тензоров, $D_{\alpha\beta} = D_{\alpha\beta}^s + D_{\alpha\beta}^a$, где

$D_{\alpha\beta}^s = D_{\beta\alpha}^s$ — симметричный, а $D_{\alpha\beta}^a = -D_{\beta\alpha}^a$ — антисимметричный тензор, компоненты которого отличны от нуля только при наличии ПМ- или СП-подложки. Тензор $D_{\alpha\beta}^a$ можно представить в виде $D_{\alpha\beta}^a = ih D_{eff}(q) \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} [\mathbf{n} \times \mathbf{q}]_{\gamma}$, где $\mathbf{n}$ — нормаль к границе раздела, направленная от подложки к пленке (см. рис. 2). Подставив $D_{\alpha\beta}^a$ в формулу (7а), получим выражение для эффективной энергии ДМ:

$$F_{DMI}^{eff} = \frac{ihS^2}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} D_{eff}(q) [\mathbf{n} \times \mathbf{q}] \cdot [\mathbf{M}(-\mathbf{q}) \times \mathbf{M}(\mathbf{q})] d\mathbf{q}. \quad (10)$$

Заметим, что энергия ДМ в системе ФМ/ТМ также может быть приведена к виду (10), где вместо D_{eff} будет «обычная» постоянная ДМ, не зависящая от q .

Если пространственный масштаб $\mathbf{M}(\rho)$ много больше толщины пленки h , то можно считать, что $qh \ll 1$. Тогда, раскладывая $D_{\alpha\beta}$ в ряд с точностью до членов, линейных по qh , получаем

$$D_{\alpha\beta} \approx \pi h \left\{ qh(1 - \kappa) \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{q^2} + 2 \left[1 - \frac{1}{2}(1 + \kappa)qh \right] \times \delta_{\alpha z} \delta_{\beta z} + \kappa qh \left(\frac{iq_{\alpha}}{q} \delta_{\beta z} - \frac{iq_{\beta}}{q} \delta_{\alpha z} \right) \right\}. \quad (11)$$

Если $1 - \kappa \ll 1$ (ФМ/ПМ, $T \sim T_c$), то можно пренебречь первым слагаемым в формуле (11). Во втором слагаемом пренебрежем членом $(1 + \kappa)qh/2$ ¹⁾. В результате полная свободная энергия (4) примет вид

$$F = h \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{L_0^2}{2} \sum_{\alpha=1}^2 \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial x_{\alpha}} \right)^2 - \frac{1}{2} K_a^{eff} M_z^2 - (\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{ext}) + f_{DMI}^{eff} \right] d\rho, \quad (12)$$

где $K_a^{eff} = K_a - 4\pi$ и

$$f_{DMI}^{eff} = -\pi\kappa h \left(M_z \frac{\partial M_x}{\partial x} - M_x \frac{\partial M_z}{\partial x} + M_z \frac{\partial M_y}{\partial y} - M_y \frac{\partial M_z}{\partial y} \right). \quad (13)$$

Мы видим, что в этом локальном приближении вклад магнитостатического взаимодействия сводится к перенормировке константы анизотропии и появлению слагаемого f_{DMI}^{eff} , имеющего обычный вид взаимодействия ДМ. Величину энергии (13) можно оценить как $\pi\kappa h M_0^2 \sim 1$ эрг/см² при $\pi h \sim 10$ нм, $M_0 \sim 10^3$ эрг/(Гс · см³), что сравнимо с энергией ДМ в системе ФМ/ТМ [6].

¹⁾ Отбрасываемое слагаемое порядка qh , поэтому пренебрегать им нельзя. Однако далее мы убедимся, что пренебрежение этим слагаемым не приведет к существенным ошибкам.

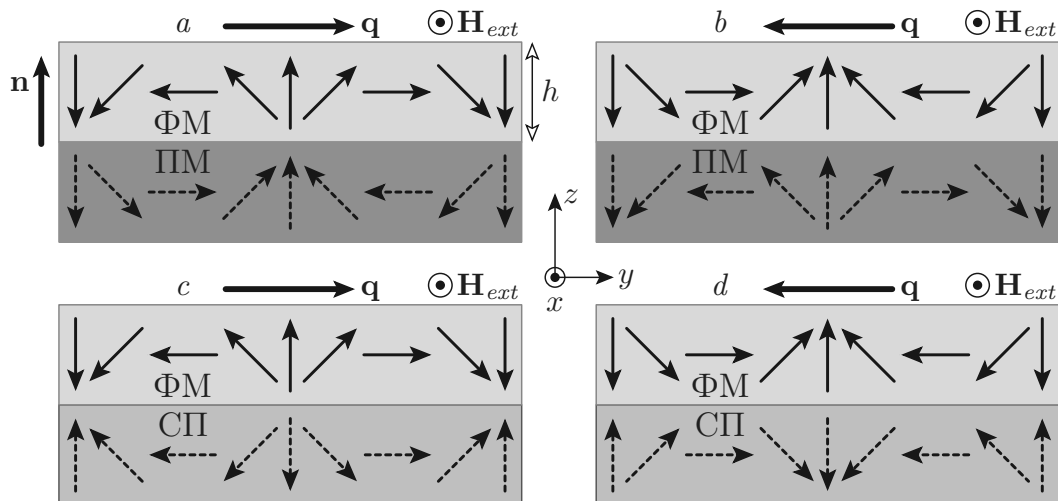


Рис. 2. Схематическое изображение СВ в системах ФМ/ПМ (a,b) и ФМ/СП (c,d) для частного случая $(\mathbf{q} \cdot \mathbf{H}_{ext}) = 0$. Сплошными стрелками показана СВ, распространяющаяся в ФМ-пленке, штриховыми — ее изображение в ПМ- или СП-подложке. Направление волнового вектора $\mathbf{q}$ определяет киральность СВ (ср. a и b или c и d)

3. НЕВЗАИМНЫЕ СПИНОВЫЕ ВОЛНЫ

Спин-волновая невзаимность, т. е. зависимость свойств СВ от знака волнового вектора $\mathbf{q}$, является интересной особенностью распространения СВ в ферромагнетиках [18]. Различные невзаимные устройства находят широкое применение в СВЧ-технике [19–24]. Классическим примером невзаимной СВ является поверхностная магнитостатическая мода Даймона–Эшбаха, амплитуда которой связана со знаком $\mathbf{q}$ [25]. С другой стороны, невзаимность может возникать и в спектре СВ [26–28]. Феноменологически такая частотная невзаимность описывается членом, нарушающим симметрию спектра относительно обращения времени:

$$\omega(\mathbf{q}) = \dots + \frac{a}{2} (\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\tau}) + \dots, \quad (14)$$

где a — феноменологическая постоянная, которая, вообще говоря, может зависеть от q , $\boldsymbol{\tau} = [\mathbf{n} \times \mathbf{M}]$ — тороидальный магнитный момент. Заметим, что этот член существует только в пленках с асимметричными границами (в противном случае вектор $\mathbf{n}$ не может быть выделен). Асимметрия границ пленки достигается, например, путем нанесения на одну из них металлического слоя толщиной, сравнимой с глубиной его скин-слоя [26–28]. В такой системе частотная невзаимность возникает в результате магнитостатического взаимодействия СВ с индуцируемым ею током проводимости в металле. Другой системой, в которой СВ имеют невзаимный спектр, является система ФМ/ТМ [6, 29–42], в которой энергия ДМ зависит от киральности распределения $\mathbf{M}$. Поскольку СВ с $+\mathbf{q}$ и $-\mathbf{q}$ имеют раз-

ные киральности (см. рис. 2), из-за взаимодействия ДМ они должны иметь и разные энергии (или частоты). В рассматриваемых нами системах ФМ/ПМ и ФМ/СП существует эффективное взаимодействие ДМ (10), поэтому следует ожидать появления невзаимного члена (14) в спектре СВ. Заметим, что эффект частотной невзаимности ранее исследовался в ФМ/СП [43, 44], а также в схожих системах связанных ферромагнетиков [42, 45–54]. Здесь мы приведем расчеты спектров СВ в системах ФМ/ПМ и ФМ/СП с учетом конечности лондоновской глубины проникновения поля СП и восприимчивости ПМ [16].

Пусть внешнее поле $\mathbf{H}_{ext}$ направлено вдоль оси x , так что в отсутствие волн намагниченность $\mathbf{M}$ также направлена вдоль оси x , т. е. $H_{ext} > K_a^{eff} M_0$. Будем считать, что время, необходимое для установления равновесия между пленкой и подложкой, много меньше ω^{-1} , что позволяет для расчетов использовать магнитостатическое приближение. Как обычно, для описания динамики намагниченности и расчета дисперсионных кривых используется уравнение Ландау–Лифшица,

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma [\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff}] + \frac{\alpha}{M_0} \left[\mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \right], \quad (15)$$

где $\gamma > 0$ — гиромагнитное отношение, α — параметр диссипации, $\mathbf{H}_{eff}$ — эффективное поле, определяемое из формул (4) и (6),

$$\mathbf{H}_{eff} = -\frac{\delta F}{\delta \mathbf{M}} = \mathbf{H}_{ext} + K_a M_z \mathbf{n} + L_0^2 \Delta \mathbf{M} + \mathbf{H}_0. \quad (16)$$

Отметим, что формула (16) справедлива как для ПМ-подложки, так и для СП-подложки, поскольку в

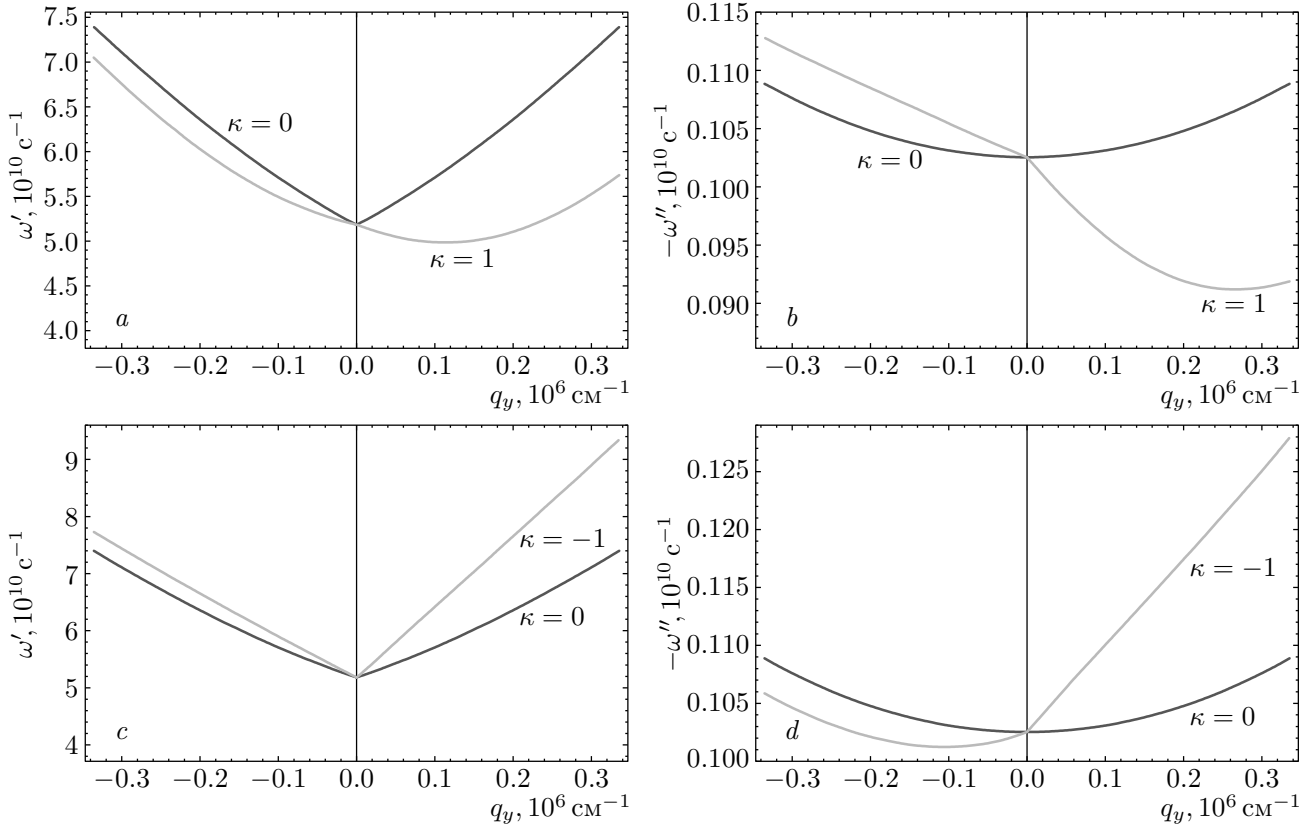


Рис. 3. Дисперсионные кривые $\omega'(\mathbf{q})$ (a,c) и $\omega''(\mathbf{q})$ (b,d) для системы ФМ/ПМ (a,b) и системы ФМ/СП (c,d). Синие линии соответствуют случаю $\kappa = 0$, оранжевые — случаю $|\kappa| = 1$. Для построения графиков использовались следующие параметры: $h = 3$ нм, $M_0 = 800$ эрг $\cdot$ Гс $^{-1} \cdot$ см $^{-3}$, $L_0 = 20$ нм, $H_{ext} = 800$ Э, $K_a = 0$, $q_x = 0$, $\alpha = 0.01$ (ФМ = Ni₈₀Fe₂₀)

рамках уравнения (15) разницей между индукцией и напряженностью магнитного поля можно пренебречь. После стандартной процедуры линеаризации

уравнения (15) [19] получаем дисперсионное соотношение, $\omega(\mathbf{q}) = \omega'(\mathbf{q}) + i\omega''(\mathbf{q})$, где $\omega'(\mathbf{q})$ и $\omega''(\mathbf{q})$ — действительная и мнимая части спектра, т. е.

$$\omega'(\mathbf{q}) = -\frac{\Delta\omega'(\mathbf{q})}{2} + \gamma M_0 \sqrt{\left(\frac{H_{ext}}{M_0} + L_0^2 q^2 + \frac{2}{h} D_{yy}\right) \left(\frac{H_{ext}}{M_0} + L_0^2 q^2 + \frac{2}{h} D_{zz} - K_a\right)}, \quad (17a)$$

$$\omega''(\mathbf{q}) = -\frac{\alpha\gamma\omega'(\mathbf{q})}{2\omega'(\mathbf{q}) + \Delta\omega'(\mathbf{q})} \left[2H_{ext} + M_0 \left(2L_0^2 q^2 - K_a + \frac{2}{h} (D_{yy} + D_{zz}) \right) \right], \quad (17b)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta\omega'(\mathbf{q}) &= \omega'(-\mathbf{q}) - \omega'(\mathbf{q}) = \\ &= -4\gamma D_{eff}(q) (\mathbf{q} \cdot [\mathbf{n} \times \mathbf{M}_0]) = \\ &= -4\gamma M_0 D_{eff}(q) q_y. \end{aligned} \quad (18)$$

В рассматриваемом случае $\mathbf{M}_0 = M_0 \hat{\mathbf{x}}$, поэтому спектр зависит от знака q_y . Величина этой невязности определяется параметром κ (рис. 3): невязность отсутствует при $\kappa = 0$ и достигает максимального значения при $\kappa = 1$ (рис. 3a,b) и $\kappa = -1$ (рис. 3c,d). При этом невязность

имеет разный знак для ПМ- и СП-подложки, поскольку $\Delta\omega' \propto D_{eff}$. Наличие же невязности в мнимой части спектра (рис. 3b,d) свидетельствует о разном времени жизни встречных СВ. При $q = 0$ из формул (17a) и (17b), как и ожидалось, получаем формулы, соответствующие однородной прецессии намагниченности в продольно намагниченной ФМ-пленке [19], поскольку $D_{yy} \rightarrow 0$, $D_{yy} \rightarrow 2\pi\hbar$ и $\Delta\omega' \rightarrow 0$. Также при $\chi \rightarrow 0$ ($\lambda \rightarrow \infty$), $L_0 = 0$, $K_a = 0$, $q_x = 0$ и $qh \ll 1$ мы приходим к результату Даймона и Эшбаха, т. е. $\omega' = \gamma [H_{ext}(H_{ext} + 4\pi H_{ext} M_0 + 8\pi^2 M_0^2 |q_y| h)]^{1/2}$ [25].

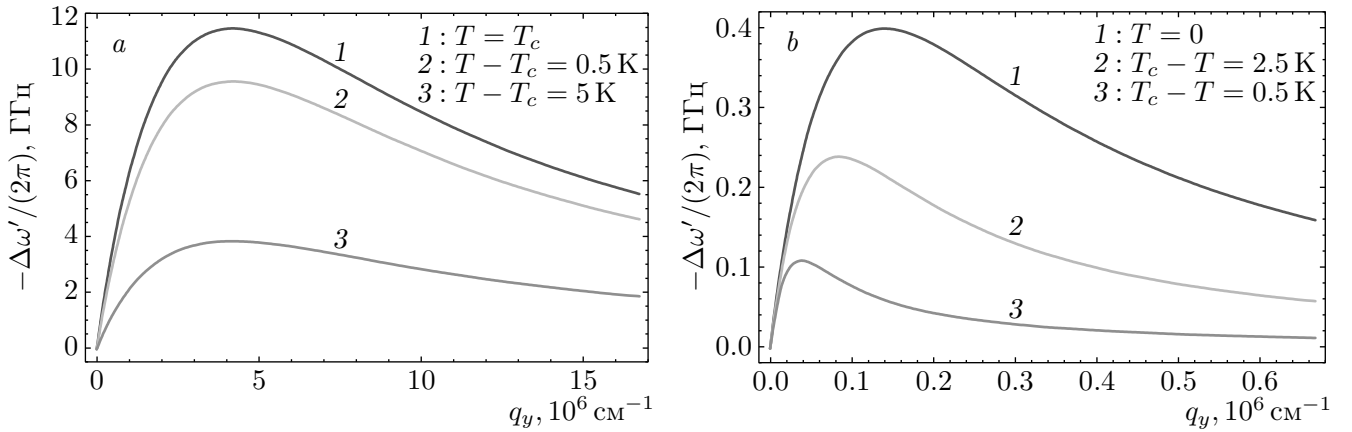


Рис. 4. Частотный сдвиг $\Delta\omega'(\mathbf{q})/(2\pi)$ в зависимости от q_y для систем ФМ/ПМ ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Gd}$) (a) и ФМ/СП ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Pb}$) (b). Для расчетов использовались следующие параметры: $h = 3$ нм, $M_0 = 800 \text{ эрг} \cdot \text{Гс}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$, $q_x = 0$, $\lambda_0 = 39$ нм, $C = 0.4$ К, T_c для Gd и Pb составляют 293 К и 7.26 К соответственно

На рис. 4 изображены зависимости частотного сдвига $\Delta\omega'/(2\pi)$ от q_y при различных температурах в случае ПМ-подложки (рис. 4a) и СП-подложки (рис. 4b). Можно видеть, что изменение температуры в пределах нескольких градусов значительно влияет на величину частотного сдвига, что может быть полезным для приложений. Этот же эффект можно использовать и для экспериментального отделения магнитостатического вклада в невязанность СВ от всех прочих.

Применимость описанного выше магнитостатического подхода для системы ФМ/ПМ обеспечивается малой глубиной проникновения поля $\mathbf{H}_-$ по сравнению с глубиной скин-слоя в ПМ. Глубина скин-слоя δ высокопроводящих металлов (медь, алюминий) при $\omega \sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$ имеет порядок 10^{-4} см. Тогда условие $q\delta \gg 1$ обеспечивает малость глубины проникновения $\mathbf{H}_-$ и выполняется при $q \geq 10^5 \text{ см}^{-1}$. Заметим также, что описываемая магнитостатическая невязанность возникает из-за снятия киральной симметрии, что отличает ее от невязанности в системе ФМ/металл.

4. ПОТЕРЯ УСТОЙЧИВОСТИ ОДНОРОДНОГО СОСТОЯНИЯ

В этом разделе мы рассмотрим задачу о распаде однородно намагниченного состояния в системах ФМ/ПМ и ФМ/СП [15], где ФМ-пленка обладает анизотропией типа «легкая ось» ($K_a > 0$). Пусть в плоскости пленки (например, вдоль оси x) приложено магнитное поле, намагничивающее ее до насыщения. При уменьшении этого поля возможно развитие неустойчивости и переход из однородного состояния в многодоменное, которое должно быть киральным. Задача состоит в определении критического значения внешнего поля, при котором од-

нородное состояние станет неустойчивым. Полагая, что намагниченность мало отличается от однородной, имеем

$$\mathbf{M}(\rho) \approx \left(M_0 - \frac{1}{2M_0}(M_y^2 + M_z^2), M_y, M_z \right). \quad (19)$$

Тогда с точностью до квадратичных слагаемых выполняется условие постоянства модуля намагниченности M_0 . Квадратичная по намагниченности поправка к свободной энергии (формулы (4) и (6)) приобретает вид

$$\Delta F = \frac{S^2}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\tilde{D}_{yy} |M_y(\mathbf{q})|^2 + \tilde{D}_{zz} |M_z(\mathbf{q})|^2 + i\tilde{D}_{yz} [M_y(-\mathbf{q}) M_z(\mathbf{q}) - M_y(\mathbf{q}) M_z(-\mathbf{q})] \right) d\mathbf{q}, \quad (20)$$

где

$$i\tilde{D}_{yz} = D_{yz}, \quad \tilde{D}_{yy} = h(q^2 L_0^2 + H_{ext}/M_0)/2 + D_{yy}, \\ \tilde{D}_{zz} = h(q^2 L_0^2 + H_{ext}/M_0 - K_a)/2 + D_{zz}.$$

Ограничиваясь линейным приближением по qh для компонент $D_{\alpha\beta}$, имеем

$$\tilde{D}_{yz} \approx \pi\kappa h^2 q_y, \quad D_{yy} \approx \pi h^2 (1 - \kappa) q_y^2 / q, \\ D_{zz} \approx 2\pi h (1 - qh(1 + \kappa)/2).$$

Для исследования устойчивости однородного состояния удобно привести квадратичную форму (20) к диагональному виду с помощью линейного преобразования

$$M_y(\mathbf{q}) = u s_z(\mathbf{q}) + iv s_y(\mathbf{q}), \quad (21a)$$

$$M_z(\mathbf{q}) = u s_y(\mathbf{q}) + iv s_z(\mathbf{q}), \quad (21b)$$

$$u = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\tilde{D}_{zz} - \tilde{D}_{yy}}{\sqrt{(\tilde{D}_{zz} - \tilde{D}_{yy})^2 + (2\tilde{D}_{yz})^2}} \right)^{1/2}, \quad (21c)$$

$$v = \frac{\text{sgn}(\tilde{D}_{yz})}{\sqrt{2}} \times \left(1 + \frac{\tilde{D}_{zz} - \tilde{D}_{yy}}{\sqrt{(\tilde{D}_{zz} - \tilde{D}_{yy})^2 + (2\tilde{D}_{yz})^2}} \right)^{1/2}. \quad (21d)$$

Тогда поправка к свободной энергии (20) приобретает вид

$$F = \frac{S^2}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} (D_+ |s_z(\mathbf{q})|^2 + D_- |s_y(\mathbf{q})|^2) d\mathbf{q}, \quad (22a)$$

$$D_{\pm} = \frac{\tilde{D}_{zz} + \tilde{D}_{yy}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\tilde{D}_{zz} - \tilde{D}_{yy}}{2} \right)^2 + (\tilde{D}_{yz})^2}. \quad (22b)$$

Из формул (22a) и (22b) следует, что коэффициент D_- перед $|s_y(\mathbf{q})|^2$ может стать отрицательным при $H_{ext} < H_c$, что будет свидетельствовать о потере устойчивости однородного состояния. Если $|\kappa| \ll 1$, то условие потери устойчивости можно переписать в виде $\tilde{D}_{zz} < 0$. При этом критическое поле H_c и волновое число q_c наиболее неустойчивой моды (для которой выполняется условие $\partial \tilde{D}_{zz} / \partial q|_{q_c} = 0$) имеют вид

$$q_c \approx \frac{\pi h(1 + \kappa)}{L_0^2}, \quad H_c \approx M_0 (K_a^{eff} + L_0^2 q_c^2). \quad (23)$$

Поскольку $\kappa > 0$ ($\kappa < 0$) для системы ФМ/ПМ(СП), из формул (23) следует, что наличие ПМ (СП)-подложки увеличивает (уменьшает) критическое поле H_c по сравнению с полем $H_c^{(0)}$ для отдельной ФМ-пленки ($\kappa = 0$). Разность этих критических полей $\Delta H_c = |H_c - H_c^{(0)}| \approx 2\pi^2 M_0 h^2 |\kappa| / L_0^2 \approx 200 \text{ Э}$ при $M_0 \sim 10^3 \text{ эрг}/(\text{Гс} \cdot \text{см}^3)$, $|\kappa| \approx 0.1$ и $h/L_0 \approx 0.3$, что является вполне измеримой величиной. Можно также показать [15], что киральности флуктуаций намагниченности для случаев ПМ- и СП-подложек противоположны.

Таким образом, в результате развития неустойчивости однородного состояния в ФМ-пленке на ПМ- и СП-подложках формируются киральные распределения намагниченности. Скачок в температурной зависимости поля неустойчивости является индикатором развития киральных магнитных состояний в этих системах.

5. СТАБИЛИЗАЦИЯ НЕОДНОРОДНЫХ СОСТОЯНИЙ

Покажем теперь, что неоднородные распределения $\mathbf{M}$ в ФМ-пленке с $K_a > 4\pi$ могут быть энергетически выгодны только в случае ПМ-подложки. Чтобы убедиться в этом, перепишем энергии F_{MS}^{intra} и F_{MS}^{inter} в следующем виде:

$$F_{MS}^{intra} = \frac{S^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{q} \left\{ \frac{1}{q^2} [qh - (1 - e^{-qh})] \times \right. \\ \left. \times |\text{div } \mathbf{M}(\mathbf{q})|^2 + (1 - e^{-qh}) |M_z(\mathbf{q})|^2 \right\} d\mathbf{q}, \quad (24a)$$

$$F_{MS}^{inter} = \frac{hS^2}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{q} D_{eff}(q) |\text{div } \mathbf{M}(\mathbf{q}) + qM_z(\mathbf{q})|^2 d\mathbf{q}, \quad (24b)$$

где $\text{div } \mathbf{M}(\mathbf{q})$ — фурье-образ от $\text{div } \mathbf{M}(\boldsymbol{\rho})$. Из формулы (24b) видно, что знак F_{MS}^{inter} определяется знаком D_{eff} . Поскольку $D_{eff} < 0$ ($D_{eff} > 0$) для ФМ/ПМ(СП), то ПМ (СП)-подложка понижает (повышает) энергию системы. Таким образом, неоднородные магнитные состояния над СП-подложкой не могут быть термодинамически устойчивы, и далее мы будем рассматривать только систему ФМ/ПМ.

5.1. Одномерный случай. Доменная стенка и магнитная спираль

Пусть намагниченность $\mathbf{M}$ зависит только от одной координаты (например, x), тогда можно представить $\mathbf{M}$ в виде

$$\mathbf{M}(x) = M_0 [\sin \Theta(x) \cos \psi \hat{\mathbf{x}} + \\ + \sin \Theta(x) \sin \psi \hat{\mathbf{y}} + \cos \Theta(x) \hat{\mathbf{z}}], \quad (25)$$

где ψ — константа, $\Theta(x)$ — произвольная функция x . При $\psi = \pm\pi/2$ и $\psi = 0$ или π распределение $\mathbf{M}$ имеет блоховский и неелевский тип соответственно. Формула (25) описывает как локализованные (доменная стенка, ДС), так и делокализованные (магнитная спираль, МСп) магнитные текстуры. Заметим, что расчеты энергии МСп в системах ФМ/ПМ и ФМ/СП уже были проделаны ранее [12, 14], однако вопрос стабилизации такой текстуры до сих пор не обсуждался. Более того, случай ПМ-подложки рассматривался только в линейном приближении по χ [12].

Если граничными условиями являются $\Theta(-\infty) = 0$ и $\Theta(\infty) = \pi$, то формула (25) описывает ДС [55, 56]. После подстановки формулы (25) в выражение для свободной энергии (12) и варьи-

рования его по Θ получаем уравнение ($H_{ext} = 0$)

$$\frac{d^2\Theta}{dx^2} - \frac{K_a^{eff}}{L_0^2} \sin \Theta \cos \Theta = 0, \quad (26)$$

решение которого имеет вид

$$\Theta(x) = \pi - \arccos \left(\text{th} \sqrt{K_a^{eff}} x / L_0 \right).$$

Для свободной энергии пленки с доменной стенкой имеем

$$\Delta F = F - F_0 \propto 2\eta \sqrt{K_a^{eff}} - \pi^2 \kappa \cos \psi, \quad (27)$$

где $\eta = L_0/h$, а F_0 — энергия пленки, однородно намагниченной по нормали, т. е.

$$F_0 = -K_a^{eff} M_0^2 h S / 2.$$

Полученное магнитное состояние может существовать, если параметр κ достаточно мал, чтобы энергия (27) оставалась положительной [55, 57, 58]. Это условие можно переписать как

$$\kappa < \kappa_c^{DW}, \quad \psi = 0,$$

где

$$\kappa_c^{DW} = 2\eta \sqrt{K_a^{eff}} / \pi^2.$$

Для определенного набора материальных параметров существует интервал κ , в котором $\Delta F > 0$. Например, $\kappa_c^{DW} \approx 0.7$ ($\chi \approx 0.4$) при $\eta \approx 3$ и $K_a/(4\pi) \approx 1.1$.

При условии, что $\Theta(x) = kx$, формула (25) описывает МСП. Такая пробная функция $\Theta(x)$ позволяет вычислить точную магнитостатическую энергию (7а), не используя локальное приближение (12). Вычислив $\mathbf{M}(\mathbf{q})$, получим выражение для свободной энергии $\Delta F(k, \sigma) = F(k, \sigma) - F_0$ при $H_{ext} = 0$ и $\psi = 0$, т. е.

$$\Delta F(k, \sigma) = \frac{1}{2} M_0^2 h S \left[L_0^2 k^2 + \frac{1}{2} K_a^{eff} - \frac{\pi \kappa(k)}{kh} (1 - e^{-kh})^2 (1 + \sigma)^2 \right], \quad (28)$$

если $k \neq 0$ (и $\Delta F(k, \sigma) = 0$, если $k = 0$). Здесь $\sigma = 1$ (-1) соответствует $\psi = 0$ и рис. 1а ($\psi = \pi$ и рис. 1б); случай произвольного ψ рассмотрен в [17]. Формула (28) согласуется с результатами расчетов, выполненных в работах [12, 14]. Можно видеть, что только межслоевая магнитостатическая энергия, пропорциональная κ , зависит от киральности МСП. Как и ожидалось, в случае системы ФМ/ПМ(СП) киральность МСП, соответствующая $\sigma = 1$ (-1), является энергетически выгодной.

Полагая, что период МСП много больше толщины пленки h , т. е. $kh \ll 1$, можно получить выражения для равновесного k^* и соответствующего ему минимума свободной энергии при $\sigma = 1$,

$$k^* h \approx \frac{2\pi\kappa}{\eta^2}, \quad \Delta F(k^*, 1) = \frac{1}{4} M_0^2 h S \left(K_a^{eff} - \frac{8\pi^2 \kappa^2}{\eta^2} \right), \quad (29)$$

где было учтено, что $\eta \gg 1$. Формулы (29) справедливы при условии $\kappa > 1/2$, которое может быть выполнено только для системы ФМ/ПМ и обеспечивает устойчивость состояния по отношению к отклонению ψ от нуля [17]. Из условия $\Delta F(k^*, 1) = 0$ можно определить критическую величину параметра κ , т. е.

$$\kappa_c^{MSp} \approx \eta \sqrt{K_a^{eff}} / (2\sqrt{2}\pi).$$

Для $\kappa > \kappa_c^{MSp}$ образование МСП энергетически выгодно. Поскольку $\kappa \leq 1$, необходимо также потребовать выполнения соотношения $\kappa_c^{MSp} < 1$. Оценим κ_c^{MSp} : $\kappa_c^{MSp} \approx 0.6$ ($\chi \approx 0.2$) при $\eta \approx 5$ и $K_a/(4\pi) \approx 1.1$.

Что касается системы ФМ/СП, то случай $\sigma = -1$ соответствует $k^* = 0$ (см. (28)). Таким образом, только ПМ-подложка стабилизирует МСП неелевского типа с $\sigma = 1$.

5.2. Магнитный скирмион

Рассмотрим теперь распределение намагниченности с цилиндрической симметрией, представляющее собой магнитный скирмион (МСк). Необходимым условием устойчивости такого распределения является $K_a > 4\pi$. Мы будем рассматривать только систему ФМ/ПМ, поскольку только ПМ-подложка понижает энергию системы. Исследование же возможных метастабильных состояний в случае СП-подложки выходит за рамки данной статьи. Пусть

$$\mathbf{M}(\rho) = M_0 [\sin \Theta(\rho) \hat{\rho} + \cos \Theta(\rho) \hat{z}]. \quad (30)$$

Формула (30) соответствует киральности, показанной на рис. 1а. Пусть внешнее магнитное поле $\mathbf{H}_{ext}$ направлено против оси z , так что $\Theta(0) = 0$ и $\Theta(\infty) = \pi$. В качестве пробной функции возьмем простейший линейный анзац [56],

$$\Theta(\rho) = \frac{\pi\rho}{R} \theta(R - \rho) + \pi \theta(\rho - R), \quad (31)$$

где R — радиус МСк. Тогда в локальном приближении (12) энергия скирмиона

$$\Delta F(\xi) = F(\xi) - F_0$$

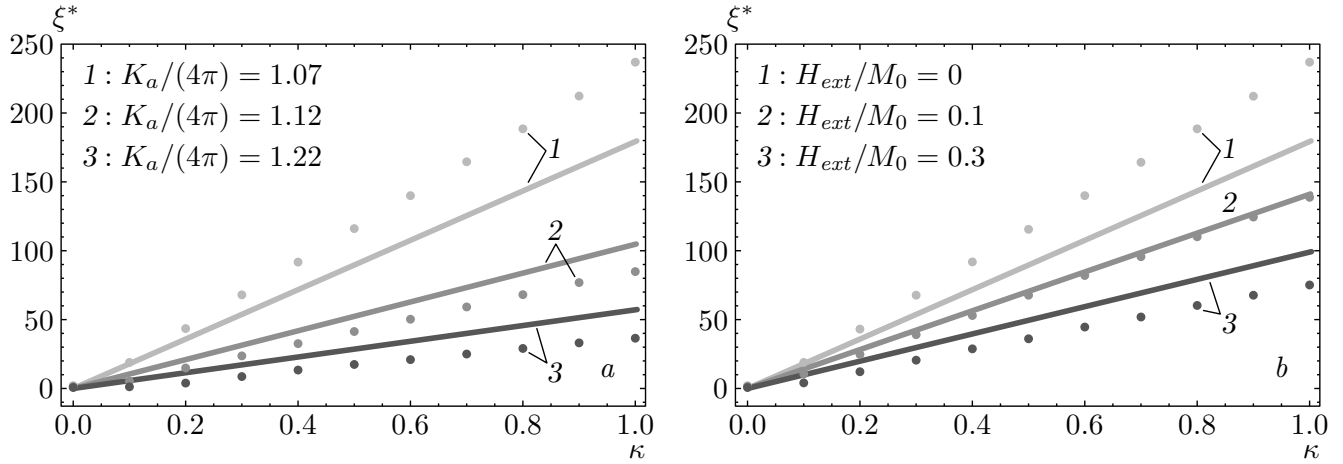


Рис. 5. Равновесный параметр ξ^* в зависимости от κ в системе ФМ/ПМ для различных K_a (a) и H_{ext} (b). Сплошными линиями показаны расчеты на основе приближенной формулы (33a), точками — численные расчеты, основанные на точных формулах (24a), (24b) и (34a)–(34c)

принимает вид

$$\Delta F(\xi) = \pi M_0^2 h^3 \left\{ 6.15 \eta^2 + \frac{1}{16} \left[K_a^{eff} + 4 \left(1 - \frac{4}{\pi^2} \right) \frac{H_{ext}}{M_0} \right] \xi^2 - \frac{\pi^2 \kappa}{2} \xi \right\}, \quad (32)$$

где

$$\xi = \frac{2R}{h}, \quad F_0 = -M_0^2 h S \left(\frac{K_a^{eff}}{2} + \frac{H_{ext}}{M_0} \right).$$

Минимум $\Delta F(\xi)$ обеспечивается конкуренцией между энергией анизотропии, характеризуемой постоянной K_a^{eff} , и эффективной энергией ДМ. Заметим, что в рамках пробной функции (31) обменная энергия не зависит от ξ . В результате минимизации свободной энергии (32) получаем равновесную величину ξ^* и соответствующую энергию $\Delta F(\xi^*)$ в виде

$$\xi^* = \frac{16\pi^2 \kappa}{K_a^{eff} + 4(1 - 4/\pi^2) H_{ext}/M_0}, \quad (33a)$$

$$\Delta F(\xi^*) = \pi M_0^2 h^3 \left[6.15 \eta^2 - \frac{16\pi^4 \kappa^2}{K_a^{eff} + 4(1 - 4/\pi^2) H_{ext}/M_0} \right]. \quad (33b)$$

Полученное магнитное состояние является энергетически выгодным для $\kappa > \kappa_c^{MSk}$, где $\kappa_c^{MSk} \approx 0.06 \eta (K_a^{eff} + 2.4 H_{ext}/M_0)^{1/2}$. Оценим κ_c^{MSk} : $\kappa_c^{MSk} \approx 0.3$ ($\chi \approx 0.07$) при $\eta \approx 5$, $K_a/(4\pi) \approx 1.1$ и $H_{ext} = 0$. Если, например, в качестве ПМ взять гадолиний ($C \approx 0.4$ К, $T_c \approx 294$ К [59]), то указанное выше условие будет выполнено в диапазоне температур $T - T_c < 6$ К.

Для проверки формул (33a) и (33b) приведем численные расчеты, основанные на точных формулах (24a) и (24b), где

$$M_z(\mathbf{q}) = \Delta M_z(q) - \frac{(2\pi)^2}{S} M_0 \delta(\mathbf{q}), \quad (34a)$$

$$\Delta M_z(q) = \frac{2\pi M_0}{S} \int_0^\infty \rho [\cos \Theta(\rho) + 1] J_0(q\rho) d\rho, \quad (34b)$$

$$\text{div } \mathbf{M}(q) = \frac{2\pi M_0 \sigma}{S} \int_0^\infty \left[\rho \frac{d\Theta(\rho)}{d\rho} \cos \Theta(\rho) + \sin \Theta(\rho) \right] J_0(q\rho) d\rho. \quad (34c)$$

Здесь $\delta(\mathbf{q})$ и $J_n(t)$ — дельта-функция Дирака и цилиндрическая функция Бесселя порядка n . На рис. 5 показаны зависимости параметра ξ^* от κ для различных K_a (рис. 5a) и H_{ext} (рис. 5b); сплошные линии соответствуют приближенной формуле (33a), точки — численным расчетам. Можно видеть, что приближенные и точные расчеты удовлетворительно согласуются между собой. Разница в результатах, по-видимому, связана с пренебрежением $(1 + \kappa)qh/2$ во втором слагаемом формулы (11). Тем не менее полученные приближенные результаты вполне пригодны для оценок.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы показали, что в свободной энергии ФМ-пленки, находящейся на ПМ- или СП-подложке, возникает эффективное взаимодействие ДМ, имеющее магнитостатическое происхождение. Величина энергии этого эффективного взаимодействия сравнима

с энергией ДМ в системе ФМ/ТМ. При этом знак эффективной константы ДМ различен для ПМ- и СП-подложек, $D_{eff} < 0$ ($D_{eff} > 0$) для ПМ (СП), а величина D_{eff} сильно зависит от температуры системы вблизи T_c .

Мы показали, что наличие эффективного взаимодействия ДМ в рассматриваемых системах

1) влияет на распад однородно намагниченного состояния в пленках с анизотропией типа «легкая ось»,

2) приводит к возникновению невязимости в спектре СВ,

3) стабилизирует киральные магнитные состояния, такие как МСп и МСк, в случае ПМ-подложки.

Полученные результаты допускают возможность экспериментальной проверки. Так, постоянную D_{eff} можно измерить при помощи мандельштам-бриллюэновской спектроскопии [6]; методами магнитометрии можно исследовать зависимость критического поля развития неустойчивости H_c от температуры, которая должна быть особенно сильной вблизи T_c . Наконец, можно наблюдать формирующиеся киральные магнитные состояния методами магнитно-силовой [60–62] и лоренцевой микроскопии [63]. Отметим, что невязимость спиновых волн экспериментально наблюдалась в искусственных антиферромагнетиках, схожих с системой ФМ/ПМ [50].

Благодарности. Авторы благодарят М. В. Сапожникову, А. С. Мельникову, Н. И. Полупшкину и И. С. Бурмистрова за полезные обсуждения.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-72-10176).

ЛИТЕРАТУРА

1. I. E. Dzialoshinskii, Sov. Phys. JETP **5**, 1259 (1957).
2. T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
3. S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz et al., Science **323**, 915 (2009).
4. N. Romming, C. Hanneken, M. Menzel et al., Science **341**, 636 (2013).
5. J.-H. Moon, S.-M. Seo, K.-J. Lee et al., Phys. Rev. B **88**, 184404 (2013).
6. K. Di, V. L. Zhang, H. S. Lim et al., Appl. Phys. Lett. **106**, 052403 (2015).
7. Y. Ishikawa, K. Tajima, D. Bloch et al., Sol. St. Commun. **19**, 525 (1976).
8. A. Crépieux and C. Lacroix, J. Magn. Magn. Mater. **182**, 341 (1998).
9. H. Yang, A. Thiaville, S. Rohart et al., Phys. Rev. Lett. **115**, 267210 (2015).
10. H. Imamura, P. Bruno, and Y. Utsumi, Phys. Rev. B **69**, 121303 (2004).
11. S.-X. Wang, H.-R. Chang, and J. Zhou, Phys. Rev. B **96**, 115204 (2017).
12. N. Mikuszeit, S. Meckler, R. Wiesendanger et al., Phys. Rev. B **84**, 054404 (2011).
13. К. Р. Мухаматчин, А. А. Фраерман, Письма в ЖЭТФ **93**, 797 (2011).
14. И. М. Нефедов, А. А. Фраерман, И. А. Шерешевский, ФТТ **58**, 490 (2016).
15. К. Р. Мухаматчин, А. А. Фраерман, ЖЭТФ **158**, 1109 (2020).
16. M. A. Kuznetsov and A. A. Fraerman, Phys. Rev. B **105**, 214401 (2022).
17. M. A. Kuznetsov, K. R. Mukhamatchin, and A. A. Fraerman, Phys. Rev. B **107**, 184428 (2023).
18. R. E. Camley, Surf. Sci. Rep. **7**, 103 (1987).
19. A. G. Gurevich and G. A. Melkov, *Magnetization Oscillations and Waves*, CRC, New York (1996).
20. M. Jamali, J. H. Kwon, S.-M. Seo et al., Sci. Rep. **3**, 3160 (2013).
21. N. Sato, K. Sekiguchi, and Y. Nozaki, Appl. Phys. Express **6**, 063001 (2013).
22. Y. Li, W. Zhang, V. Tyberkevych et al., J. Appl. Phys. **128**, 130902 (2020).
23. A. Barman, G. Gubbiotti, S. Ladak et al., J. Phys.: Condens. Matter **33**, 413001 (2021).
24. H. Yu, J. Xiao, and H. Schultheiss, Phys. Rep. **905**, 1 (2021).
25. R. W. Damon and J. R. Eshbach, J. Phys. Chem. Sol. **19**, 308 (1961).
26. S. R. Seshadri, Proc. IEEE **58**, 506 (1970).
27. R. E. De Wames and T. Wolfram, J. Appl. Phys. **41**, 5243 (1970).
28. M. Mruczkiewicz and M. Krawczyk, J. Appl. Phys. **115**, 113909 (2014).
29. R. L. Melcher, Phys. Rev. Lett. **30**, 125 (1973).
30. L. Udvardi and L. Szunyogh, Phys. Rev. Lett. **102**, 207204 (2009).

31. K. Zakeri, Y. Zhang, J. Prokop et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 137203 (2010).
32. J.-H. Moon, S.-M. Seo, K.-J. Lee et al., *Phys. Rev. B* **88**, 184404 (2013).
33. F. Garcia-Sanchez, P. Borys, J.-V. Kim et al., *Phys. Rev. B* **89**, 224408 (2014).
34. A. A. Stashkevich, M. Belmeguenai, Y. Roussigné et al., *Phys. Rev. B* **91**, 214409 (2015).
35. M. Belmeguenai, J.-P. Adam, Y. Roussigné et al., *Phys. Rev. B* **91**, 180405(R) (2015).
36. V. L. Zhang, K. Di, H. S. Lim et al., *Appl. Phys. Lett.* **107**, 022402 (2015).
37. J. M. Lee, C. Jang, B.-C. Min et al., *Nano Lett.* **16**, 62 (2016).
38. T. Brächer, O. Boulle, and G. Gaudin, *Phys. Rev. B* **95**, 064429 (2017).
39. K. Szulc, P. Graczyk, M. Mruczkiewicz et al., *Phys. Rev. Appl.* **14**, 034063 (2020).
40. F. J. dos Santos, M. dos Santos Dias, and S. Lounis, *Phys. Rev. B* **102**, 104401 (2020).
41. H. Wang, J. Chen, T. Liu et al., *Phys. Rev. Lett.* **124**, 027203 (2020).
42. A. F. Franco and P. Landeros, *Phys. Rev. B* **102**, 184424 (2020).
43. I. A. Golovchanskiy, N. N. Abramov, V. S. Stolyarov et al., *J. Appl. Phys.* **124**, 233903 (2018).
44. I. A. Golovchanskiy, N. N. Abramov, and V. S. Stolyarov, *J. Appl. Phys.* **127**, 093903 (2020).
45. R. E. Camley and A. A. Maradudin, *Sol. St. Commun.* **41**, 585 (1982).
46. P. X. Zhang and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **35**, 5219 (1987).
47. J. Barnaś and P. Grünberg, *J. Magn. Magn. Mater.* **82**, 186 (1989).
48. F. C. Nörtemann, R. L. Stamps, and R. E. Camley, *Phys. Rev. B* **47**, 11910 (1993).
49. A. V. Vashkovskii and E. G. Lokk, *J. Commun. Technol. Electron.* **51**, 568 (2006).
50. R. A. Gallardo, T. Schneider, A. K. Chaurasiya et al., *Phys. Rev. Appl.* **12**, 034012 (2019).
51. M. Ishibashi, Y. Shiota, T. Li et al., *Sci. Adv.* **6**, eaaz6931 (2020).
52. W. Song, X. Wang, W. Wang et al., *Phys. Stat. Sol. RRL* **14**, 2000118 (2020).
53. M. Grassi, M. Geilen, D. Louis et al., *Phys. Rev. Appl.* **14**, 024047 (2020).
54. J. Han, Y. Fan, B. C. McGoldrick et al., *Nano Lett.* **21**, 7037 (2021).
55. S. Rohart and A. Thiaville, *Phys. Rev. B* **88**, 184422 (2013).
56. A. N. Bogdanov and D. A. Yablonskii, *Sov. Phys. JETP* **68**, 101 (1989).
57. A. Bogdanov and A. Hubert, *Phys. Stat. Sol. B* **186**, 527 (1994).
58. A. Bogdanov and A. Hubert, *J. Magn. Magn. Mater.* **138**, 255 (1994).
59. S. Y. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky et al., *Phys. Rev. B* **57**, 3478 (1998).
60. M. Baćani, M. A. Marioni, J. Schwenk et al., *Sci. Rep.* **9**, 3114 (2019).
61. A. Samardak, A. Kolesnikov, and M. Stebliy, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 192406 (2018).
62. A. G. Temiryazev, M. P. Temiryazeva, A. V. Zdrovovshchev et al., *Phys. Sol. St.* **60**, 2200 (2018).
63. L.-C. Peng, Y. Zhang, S.-L. Zuo et al., *Chin. Phys. B* **27**, 066802 (2018).

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОГО ПАКЕТА МАГНИТОСТАТИЧЕСКИХ ВОЛН В ПСЕВДО-СПИНОВОМ КЛАПАНЕ В ПРИСУТСТВИИ СПИНОВОЙ НАКАЧКИ

А. Е. Федянин^{a*}, Н. Е. Хохлов^a, А. М. Калашникова^{a,b}

^a Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия

^b Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова
Российской академии наук
125009, Москва, Россия

Поступила в редакцию 26 апреля 2023 г.,
после переработки 26 июня 2023 г.
Принята к публикации 26 июня 2023 г.

Спиновая накачка и передача углового момента, т. е. эмиссия спинового тока прецессирующей намагниченностью и обратный ей процесс поглощения, играют важную роль в процессах когерентной магнитной динамики в многослойных структурах. Для ферромагнитных слоев, разделенных немагнитной прослойкой, эти эффекты приводят к формированию динамической связи между слоями, имеющей диссипативный характер и влияющей на затухание когерентной прецессии намагниченности. Мы использовали микромагнитное моделирование для анализа влияния такой динамической связи на распространение лазерно-индуцированного пакета поверхностных магнитостатических волн (МСВ) в структуре псевдоспинового клапана, состоящей из двух ферромагнитных металлических слоев, разделенных немагнитной металлической прослойкой. Мы рассмотрели генерацию МСВ вследствие лазерно-индуцированного нагрева, приводящего к динамическим изменениям намагниченности и магнитной анизотропии, и добавили эффект динамической связи в уравнения для микромагнитного моделирования. В результате выявлено, что такая связь при определенных условиях приводит к уменьшению пространственного затухания волнового пакета, соответствующего акустической моде МСВ, формирующейся в рассмотренной структуре.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой

DOI: 10.31857/S004445102310005X
EDN: XKDJRP

1. ВВЕДЕНИЕ

Магноника, также называемая спин-волновой электроникой, изучает процессы генерации, распространения, взаимодействия и детектирования спиновых волн и их применение для обработки информации [1–5]. Значительный прогресс в изучении магнитостатических волн (МСВ) и в построении на их основе элементов магنونной логики достигнут для ряда ферро- и ферримагнитных сред. Однако в по-

следние годы в магнонике, вслед за родственной ей областью — спинтроникой, акцент смещается в сторону использования антиферромагнетиков и структур с несколькими связанными между собой магнитными слоями [3,6]. Это обусловлено тем, что антиферромагнитные кристаллы характеризуются более сложным модовым составом магнитной динамики и, как правило, демонстрируют существенно более высокие частоты магнитных резонансов, определяемые обменным взаимодействием. Это является несомненным преимуществом для реализации высокочастотной обработки информации. Следует отметить, что работы Л. А. Прозоровой и соавторов [7–10] внесли значительный вклад в понимание эффектов, ответственных за спектры, распространение и затухание спиновых волн в большом числе ан-

* E-mail: fedianin.a.e@mail.ioffe.ru.
<http://www.ioffe.ru/ferrolab/>

тиферромагнитных кристаллов, а также в развитие методик параметрической генерации спиновых волн в таких материалах. Однако развитие антиферромагнитной магноники к настоящему времени ограничивается малым числом таких материалов, проявляющих требуемые свойства при комнатной температуре и одновременно совместимых с задачами миниатюризации и сопряжения с компонентами электроники.

С другой стороны, прогресс в технологиях роста тонких и сверхтонких пленок открыл широкие возможности для создания гетероструктур, в которых роль подрешеток антиферромагнетика играют намагниченности отдельных магнитных слоев, а связь между ними может иметь прямую или непрямую обменную, или магнитостатическую природу. Хотя такие композитные антиферромагнетики и ферримагнетики и другие многослойные структуры [11] не имеют высоких частот магнитных резонансов из-за относительно слабой связи между подрешетками, они представляют собой перспективную платформу для реализации элементов магноники, в том числе на нанометровых масштабах [12]. В отличие от собственных антиферромагнетиков, композитные антиферромагнетики и родственные структуры предоставляют возможность варьирования энергии межслоевого взаимодействия и управления взаимной ориентацией намагниченностей в широких пределах за счет разнообразных и относительно слабых внешних воздействий. Межслоевое взаимодействие и взаимная ориентация намагниченностей слоев, в свою очередь, оказывают существенное влияние на спин-волновые свойства таких структур, в том числе на модовый состав [13] и невзаимность распространения [14, 15], что активно используется для создания структур для реконфигурируемой магноники [16–18]. Особый вклад в межслоевое взаимодействие дают динамические процессы, такие как эффект спиновой накачки и передачи углового момента, т. е. эмиссии и поглощения спинового тока прецессирующей намагниченностью, соответственно [19]. Связь когерентно прецессирующих намагниченностей отдельных слоев через передачу между ними углового момента приводит к увеличению или подавлению затухания магнитной динамики [20], что может предоставить новые возможности для управления распространением спиновых волн в многослойных структурах [21, 22].

Для развития магноники важным также является совершенствование методик генерации спиновых волн для преодоления ряда ограничений, связанных с микроволновым, в т. ч. параметрическим,

возбуждением [7, 23]. Перспективной альтернативой в этом направлении является использование фемтосекундных лазерных импульсов [24–26]. Широкий частотный спектр короткого лазерного импульса в сочетании с различными нерезонансными механизмами возбуждения магнитной динамики позволяет возбуждать спиновые волны с субтерагерцовыми [27] и, потенциально, терагерцовыми частотами [28], что особенно важно для антиферромагнетиков. Возможность фокусировать одиночные фемтосекундные лазерные импульсы или их последовательности в области микронных и субмикронных размеров произвольной формы создает новые степени свободы по управлению распространением спиновых волн [24, 29–34]. Также оптическое возбуждение позволяет модифицировать дисперсию и граничные условия для спиновых волн [35, 36]. В многослойных магнитных структурах возбуждение магнитной динамики лазерными импульсами имеет ряд особенностей, непосредственно связанных с межслоевым взаимодействием [37, 38]. Однако каково его влияние на распространение лазерно-индуцированных спиновых волн, имеющих форму волновых пакетов, остается мало изученным.

В данной работе мы используем микромагнитное моделирование для анализа распространения лазерно-индуцированного пакета когерентных поверхностных МСВ в структуре из двух ферромагнитных металлических слоев, разделенных металлической немагнитной прослойкой. В таких структурах возникает динамическая связь между прецессирующими намагниченностями слоев за счет взаимной спиновой накачки и передачи углового момента. Мы предлагаем простой подход для учета этих эффектов в уравнениях для микромагнитного моделирования и, используя его, исследуем влияние динамической связи на распространение лазерно-индуцированного спин-волнового пакета. Мы показываем, что такая связь при определенных условиях приводит к частичной компенсации затухания лазерно-индуцированной акустической моды МСВ и к увеличению длины их свободного пробега.

2. РАССМАТРИВАЕМАЯ СИСТЕМА И МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

2.1. Псевдо-спиновый клапан FM/NM/FM

Для анализа мы выбрали структуру, представляющую собой псевдо-спиновый клапан и состоящую из двух слоев ферромагнитного металла FM, разделенных прослойкой NM из немагнитного металла

(рис. 1 а). Ферромагнитные слои обозначаются далее как нижний (FM^(b)) и верхний (FM^(t)). Толщины FM-слоев, намагниченности и параметры магнитной анизотропии в них предполагаются различными, как обсуждается ниже. Толщина и материал немагнитной прослойки предполагаются такими, чтобы прямое и не прямое обменные взаимодействия были пренебрежимо малы, а длина затухания спинового тока существенно превышала толщину слоя, обеспечивая динамическую связь между слоями.

Энергия анизотропии слоя ферромагнетика описывается как

$$E_A^{(i)} = K_c^{(i)} \left[m_X^{(i)2} m_Y^{(i)2} + m_X^{(i)2} m_Z^{(i)2} + m_Y^{(i)2} m_Z^{(i)2} \right] + K_u^{(i)} m_X^{(i)} m_Y^{(i)} + E_d^{(i)}, \quad (1)$$

где $i = \{t, b\}$, XYZ — система координат, связанная с кристаллографическими осями слоев. Ось Z совпадает с нормалью структуры (рис. 1 а). Первые два слагаемых отвечают за вклады кубической и одноосной анизотропии, соответственно. Слагаемое $E_d^{(i)}$ описывает анизотропию формы, приводящую к равновесной ориентации намагниченности слоев в плоскости структуры. В макроспиновом приближении

$$E_d^{(i)} = 0.5 \mu_0 M_Z^{(i)2}.$$

В микромагнитных расчетах данный вклад в энергию не описывается аналитически. Параметр магнитокристаллической кубической анизотропии $K_c^{(i)}$ определяется материалом ферромагнитного слоя. Одноосная анизотропия слоев имеет ростовую и интерфейсную природу, и величина параметра $K_u^{(i)}$ определяется как толщиной i -ого слоя, так и его интерфейсами.

Внешнее магнитное поле $\mathbf{B}_{\text{ext}}$ приложено в плоскости структуры под углом ϕ_B к оси X . Ниже мы используем лабораторную систему координат $x y z$, в которой оси y и z совпадают с направлением внешнего магнитного поля и нормалью к структуре (кристаллографической осью Z), соответственно (рис. 1 а). Равновесное направление намагниченности слоя определяется эффективным полем

$$\mathbf{B}_{\text{eff}}^{(i)} = -\partial E_A^{(i)} / \partial \mathbf{M}^{(i)} + \mathbf{B}_{\text{ext}}.$$

Различие в параметрах магнитной анизотропии приводит в общем случае к различной ориентации и величине эффективных полей $\mathbf{B}_{\text{eff}}^{(t,b)}$ в двух ферромагнитных слоях. В результате, собственные частоты прецессии намагниченности $f^{(t,b)}$ в двух слоях

различны. Для установления динамической связи между слоями через спиновую накачку необходимо совпадение частот $f^{(t)} = f^{(b)}$ [38]. Влиять на выполнение этого условия можно, меняя ϕ_B , что приводит к изменению $\mathbf{B}_{\text{eff}}^{(i)}$.

Для проведения численного анализа мы выбрали структуру, состоящую из двух слоев ферромагнитного сплава галфенола Fe_{0.81}Ga_{0.19} (FeGa), разделенных немагнитной прослойкой меди Cu. Параметры для расчета выбраны близкими к параметрам структуры, использованной ранее в экспериментах по лазерно-индуцированному возбуждению однородной прецессии намагниченности [38]. Толщины составляли 4 и 8 нм для нижнего (FeGa^(b)) и верхнего (FeGa^(t)) слоев, соответственно. Толщина прослойки Cu выбрана равной 4 нм, что позволяет исключить влияние на статические и динамические свойства структуры прямого или непрямого обменного взаимодействия. Отметим, что для многослойных структур, в которых исследуются эффекты, связанные со спиновой накачкой, характерны толщины слоев FM от одного до нескольких десятков атомарных слоев [39]. Толщина прослойки NM, в случае, если ее материал демонстрирует малое затухание спинового тока, может варьироваться в пределах от десятка до сотни атомарных слоев, не оказывая существенного влияния на наблюдаемый эффект [20]. Таким образом, выбранные параметры структуры соответствуют типичным для псевдоспиновых клапанов.

Намагниченности слоев составляют $\mu_0 M^{(b)} = 1.6$ Тл, $\mu_0 M^{(t)} = 1.7$ Тл. Параметр кубической анизотропии одинаков для обоих слоев и равен $K_c^{(b)} = K_c^{(t)} = 2.6 \cdot 10^4$ Дж/м³. В плоскости каждого слоя имеются две оси легкого намагничивания, совпадающие с осями X и Y , и две оси трудного намагничивания под углом $\pm 45^\circ$ к легким осям. Параметр одноосной анизотропии $K_u^{(i)} < 0$ для обоих слоев, что снимает эквивалентность направлений трудного намагничивания в плоскости слоев. Абсолютные величины параметров одноосной анизотропии для двух слоев различны: $K_u^{(b)} = -1.13 \cdot 10^4$ Дж/м³ и $K_u^{(t)} = -0.3 \cdot 10^4$ Дж/м³. Для структуры FeGa/Cu/FeGa, рассматриваемой в [38], различие в анизотропии слоев связано прежде всего с наличием подложки GaAs, влияющей на выращенный на ней слой FeGa^(b). Величина внешнего магнитного поля B_{ext} составляет 100 мТл.

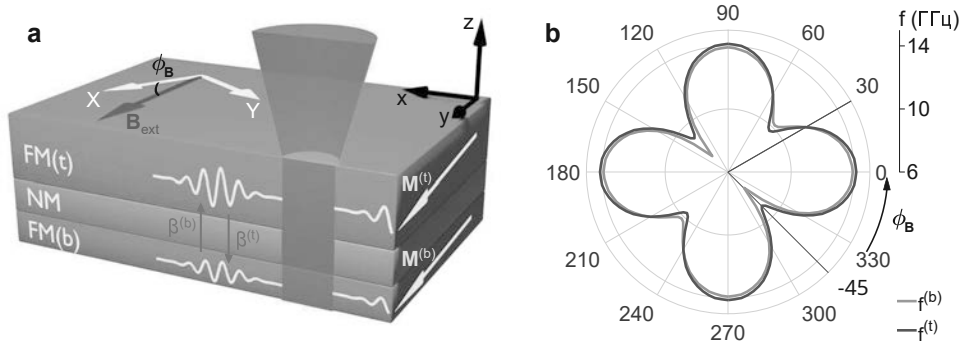


Рис. 1. *a* — Схематическое изображение процесса возбуждения МСВ лазерным импульсом в рассматриваемой структуре FM^(b)/NM/FM^(t). *b* — Зависимости частот прецессии $f^{(t,b)}$ в слоях FM^(t,b) от азимутального угла ϕ_B внешнего магнитного поля B_{ext} . Расчеты проведены для параметров, приведенных в тексте. Радиальные линии указывают направления внешнего магнитного поля $\phi_B = 30^\circ, -45^\circ$, рассматриваемые в анализе

2.2. Моделирование

Для описания генерации и распространения магнитостатических волн разработаны и успешно применяются разнообразные методы микромагнитного моделирования [40]. Однако последовательное усложнение задач, обусловленное переходом к многослойным, пространственно ограниченным и неоднородным структурам для распространения МСВ; применение отличных от традиционных, микроволновых, методов возбуждения, в т.ч. сверхбыстрых оптических; а также учет влияния на МСВ немагнитных эффектов, таких как механические напряжения, зарядовые и спиновые токи, термические градиенты, требуют модификации микромагнитных расчетов и их интеграции с другими типами численного анализа. Так, рассматриваемую нами задачу моделирования генерации и распространения лазерно-индуцированных МСВ в структуре FM/NM/FM можно разделить на три части: (i) введение в микромагнитную модель связи между магнитными FM-слоями через спиновую накачку, (ii) введение в микромагнитную модель лазерно-индуцированного возмущения магнитных параметров слоев, (iii) микромагнитное моделирование распространения спиновых волн в структуре. При этом, только часть (iii) может быть выполнена с использованием стандартных пакетов микромагнитного моделирования, которые не позволяют учитывать нестационарный и неоднородный по координате коэффициент затухания прецессии. В данной работе мы использовали свободно распространяемый пакет микромагнитного моделирования *Object Oriented MicroMagnetic Framework* (OOMMF) [41]. Для учета влияния спиновой накачки (i) нами пред-

ложен способ включения динамического взаимодействия между слоями в виде добавки к эффективному полю, учитывающей нестационарное затухание. Детально способ описан ниже. Для учета воздействия лазерного импульса (ii) введены зависящие от времени изменения магнитных параметров структуры.

2.2.1. Магнитная динамика в присутствии спиновой накачки между слоями структуры

Наличие немагнитной металлической прослойки, проводящей спиновый ток, приводит к тому, что между FM-слоями с прецессирующими намагниченностями устанавливается динамическое взаимодействие, связанное со спиновой накачкой [19, 20]. Спиновая накачка из слоя FM⁽ⁱ⁾ в прилегающий немагнитный слой дает дополнительный вклад $\beta^{(i)}$ в затухание магнитной прецессии $\alpha^{(i)} + \beta^{(i)}$ [19], где $\alpha^{(i)}$ — собственный параметр затухания слоя FM⁽ⁱ⁾. Спиновый ток, инжектированный из второго слоя FM^(j) в немагнитную прослойку и далее — в слой FM⁽ⁱ⁾, также дает вклад в затухание $\beta^{(i)}$, однако этот вклад имеет знак, зависящий от разности фаз между прецессиями намагниченностей в слоях. Такая связанная прецессия намагниченностей в двух слоях описывается модифицированными уравнениями Ландау–Лифшица–Гилберта [20, 38]:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{M}^{(i)}}{dt} = & \gamma \mathbf{B}_{\text{eff}}^{(i)} \times \mathbf{M}^{(i)} + \\ & + \frac{\alpha^{(i)} + \beta^{(i)}}{M^{(i)}} \mathbf{M}^{(i)} \times \frac{d\mathbf{M}^{(i)}}{dt} - \\ & - \frac{\beta^{(j)}}{M^{(j)}} \mathbf{M}^{(j)} \times \frac{d\mathbf{M}^{(j)}}{dt}, \end{aligned} \quad (2)$$

где γ — гиромагнитное соотношение, которое в рассматриваемой структуре одинаково для обоих ФМ-слоев. Таким образом, спиновая накачка приводит к возникновению динамической связи между ФМ-слоями. Возникающая связь, очевидно, зависит от расстройки частот прецессии двух слоев и поэтому может управляться, например, взаимной ориентацией намагниченностей слоев, магнитными параметрами, относительными фазами прецессии намагниченности в них.

Для слоев, между которыми существует динамическая связь через спиновую накачку, наиболее интересным является случай коллинеарной или близкой к коллинеарной ориентации равновесных намагниченностей в обоих ФМ-слоях [20, 42]. В первом приближении можно пренебречь различием ориентаций $\mathbf{M}^{(i)}$ и $\mathbf{M}^{(j)}$, если принять во внимание тот факт, что отклонения намагниченности от положения равновесия при лазерно-индуцированной прецессии в магнитных металлах, как правило, не превышают единиц градусов [43, 44]. Тогда уравнение (2) для нормированных намагниченностей слоев сводится к виду

$$\frac{d\mathbf{m}^{(i)}}{dt} = \gamma_g \left[\mathbf{B}_{\text{eff}}^{(i)} + \beta^{(j)} \frac{M^{(j)}}{M^{(i)}} \frac{d\mathbf{m}^{(j)}}{dt} \right] \times \mathbf{m}^{(i)} + \left[\alpha^{(i)} + \beta^{(i)} \right] \mathbf{m}^{(i)} \times \frac{d\mathbf{m}^{(i)}}{dt}. \quad (3)$$

Таким образом, мы получаем уравнение, в котором влияние спиновой накачки за счет прилежащего слоя может быть описано как дополнительный переменный во времени вклад в эффективное поле, действующее на намагниченность в рассматриваемом слое. Запись вклада от спиновой накачки в виде переменного во времени магнитного поля позволяет включить этот эффект в расчет в стандартном пакете микромагнитного моделирования, как обсуждается ниже.

Далее для выявления влияния спиновой накачки на прецессию намагниченности и МСВ мы сравниваем два случая, отличающихся величиной спинового тока, индуцированного вследствие спиновой накачки. В обоих случаях величина эффективного затухания отдельного ФМ-слоя сохраняется, $\alpha^{(i)} + \beta^{(i)} = \text{const}$, т. е. сохраняются собственное затухание и затухание за счет оттока углового момента в немагнитную прослойку. Однако в первом случае, когда спиновый ток проходит через слой NM, для слоя $\text{FM}^{(i)}$ также имеется ненулевой дополнительный вклад в затухание за счет спиновой накачки из слоя $\text{FM}^{(j)}$, $\beta^{(j)} \neq 0$. То же выполняется и для слоя $\text{FM}^{(j)}$, т. е. для него $\beta^{(i)} \neq 0$. Во втором случае,

когда спиновый ток не проходит через слой NM, этот дополнительный вклад отсутствует, т. е. $\beta^{(j)} = 0$ для слоя $\text{FM}^{(i)}$, и наоборот. Второй случай может быть реализован, например, для прослойки из материалов с сильной спин-орбитальной связью, таких как платина [39]. Очевидно, в последнем случае уравнение (3) сводится к уравнению Ландау–Лифшица–Гилберта с параметром затухания $\alpha^{(i)} + \beta^{(i)}$ в каждом слое.

2.2.2. Лазерно-индуцированное возбуждение магнитной динамики

Для моделирования воздействия лазерных импульсов на систему мы ввели зависимость намагниченности и параметров анизотропии от времени и латеральных координат:

$$X^{(i)}(t, \mathbf{r}) = X_0^{(i)} + \Delta X^{(i)} F(t) e^{-r^2/2\sigma^2}, \quad (4)$$

где $X^{(i)} = M^{(i)}, K_{c,u}^{(i)}$, $\Delta X^{(i)}$ — максимальное лазерно-индуцированное изменение параметра $X^{(i)}$, $\mathbf{r}$ — радиус-вектор в плоскости пленки из центра лазерного пятна, $\sqrt{2 \ln 2} \sigma$ — ширина на полувысоте лазерного пятна. Время $t = 0$ соответствует моменту воздействия лазерного импульса. Длительность импульса предполагается малой по сравнению с характерными временами изучаемой магнитной динамики, задаваемыми частотой прецессии намагниченности, временем ее затухания и скоростью распространения МСВ. Лазерно-индуцированные изменения магнитных параметров также возникают на временах, существенно меньших, чем характерные временные масштабы динамики намагниченности [33, 43, 44]. Поэтому временная эволюция лазерно-индуцированного изменения параметров в нашей модели задавалась функцией

$$F(t) = \theta(t) [\exp(-t/\tau_X) - 1],$$

где $\theta(t)$ — функция Хевисайда.

В результате воздействия лазерного импульса происходит квази мгновенное изменение направления и величины эффективного поля $\mathbf{B}_{\text{eff}}$, и намагниченность начинает прецессировать вокруг нового направления $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ (см., например, обзор [45]). Релаксация магнитных параметров материала к равновесному состоянию при этом происходит существенно медленнее периода прецессии с характерным временем τ_X . Такой подход был ранее успешно применен для описания как возбуждения квази однородной прецессии намагниченности, так и генерации лазерно-индуцированных магнитостатических волн

в металлах за счет лазерно-индуцированных изменений магнитной анизотропии и намагниченности [26, 33, 46]. Как обсуждалось в [33], для случая возбуждения прецессии намагниченности в металлических пленках учет процесса релаксации изменений анизотропии дает более точные значения частоты возбуждаемой прецессии, однако не оказывает влияния на общие характеристики моделируемого процесса. При этом, особенности распространения спиновых волн за пределами возбуждающего лазерного пятна определяются преимущественно равновесными свойствами материала [47].

В расчетах степень лазерно-индуцированного размагничивания принималась равной $\Delta M^{(i)}/M^{(i)} = -0.07$, что соответствует умеренной плотности энергии в лазерном импульсе порядка единиц мДж/см², используемой в экспериментах по лазерно-индуцированным МСВ в металлах [25, 26, 47, 48]. Степень лазерно-индуцированного изменения параметров анизотропии задавалась в соответствии со степенным законом $K_c \sim M^{10}$, $K_u \sim M^3$, который с хорошей степенью точности выполняется и для случая лазерно-индуцированного нагрева [33]. Времена релаксации составляли $\tau_M = 2$ нс, $\tau_K = 0.5$ нс, что характерно для металлических пленок [33, 43, 44]. Ширина на полувысоте области возбуждения составляла $\sqrt{2 \ln 2} \sigma = 2.2$ мкм, что также соответствует типичным размерам лазерных пятен, используемых для возбуждения МСВ в металлических тонких пленках [25, 26, 47, 48].

В тонкой металлической пленке лазерно-индуцированное изменение намагниченности и анизотропии согласно уравнению (4) в пределах области порядка единиц микрометров приводит к возбуждению прецессии намагниченности в пределах этой области, а также распространению за пределы пятна пакетов МСВ [25, 26, 48]. Так, в эпитаксиальных пленках железа и галфенола с толщинами 10-20 нм на подложках GaAs успешно возбуждались поверхностные МСВ, распространявшиеся на расстояния более 10 мкм [26, 47, 49]. Обратные объемные магнитостатические волны, распространяющиеся на значительные расстояния за пределы возбуждающего пятна, не наблюдались в экспериментах по лазерно-индуцированному возбуждению в тонких металлических структурах [26, 50].

2.2.3. Микромагнитное моделирование распространения лазерно-индуцированных магнитостатических спиновых волн

Моделирование было выполнено в программном пакете OOMMF [41] в режиме TimeDriver, который численно решает уравнения Ландау–Лифшица–Гилберта. Размеры ячейки составили 40 нм вдоль осей x , y и 4 нм вдоль оси z . Латеральный размер рассчитываемой области составлял 10×10 мкм². Внешнее поле направлено вдоль оси y , что позволило выстраивать намагниченности слоев вдоль этого направления и использовать периодические граничные условия вдоль оси x , чтобы избежать эффектов, связанных с отражением поверхностной МСВ от границ в этом направлении. Границы, перпендикулярные оси y , считались свободными.

Для каждой итерации, т.е. для каждого момента времени t_n , во внешней программе проводился расчет эффективного поля спиновой накачки от слоя FM^(j), которое представляет собой добавку к эффективному полю $B_{\text{eff}}^{(i)}$ (см. уравнение (3)), с учетом мгновенных ориентаций $M^{(t,b)}(t_{n-1})$, рассчитанных на предыдущем шаге t_{n-1} . Также во внешней программе для каждого t_n рассчитывались текущие значения $\Delta M^{(t,b)}(t_n)$ и $\Delta K_{c,u}^{(t,b)}(t_n)$ (см. уравнение (4)). Добавка к эффективному полю и мгновенные значения намагниченности и магнитной анизотропии являлись входными данными для каждой итерации. Непосредственным результатом микромагнитного расчета являлись пространственные распределения z -компонент намагниченностей FM-слоев, а также их суммарной намагниченности $M_z^{(t)}(x, y) + M_z^{(b)}(x, y)$, полученные для разных моментов времени t_n после возбуждения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Влияние спиновой накачки на однородную прецессию в макроспиновой модели

Чтобы верифицировать применимость полученного выражения (3) для описания динамики в структуре FM/NM/FM в присутствии спиновой накачки, мы рассмотрели случай однородной прецессии, используя модель двух макроспинов. Сначала были рассчитаны частоты прецессии $f^{(b,t)}$ в двух FM-слоях в зависимости от азимутального угла ϕ_B внешнего магнитного поля $B_{\text{ext}} = 100$ мТл (рис. 1 б). Как видно, только при некоторых направлениях поля, в частности при $\phi_B = 30^\circ$, частоты прецессии для двух слоев совпадают, $f^{(b)} = f^{(t)}$. При

таком направлении поля можно ожидать проявления эффектов динамической связи. При направлении $\phi_B = -45^\circ$ отстройка частот, напротив, максимальна, и эффекты динамической связи не должны проявляться. Следует отметить, что углы $\phi_B = 30^\circ$ и -45° не соответствуют осям легкого намагничивания слоев, а значит в такой конфигурации возбуждение прецессии и МСВ лазерным импульсом эффективно [26].

Далее мы моделировали релаксацию намагниченностей слоев к равновесному направлению из положения, отклоненного от равновесного на угол $\sim 1^\circ$, численно решая уравнение (3) для двух макроспинов. Для каждой ориентации поля $\phi_B = 30^\circ$ и -45° были рассмотрены два случая. В первом случае коэффициенты затухания составляли $\alpha^{(i)} + \beta^{(i)} = 0.016$, $\beta^{(j)} = \beta^{(i)} = 0.004$, т.е. динамическая связь между слоями присутствует. Во втором случае она отсутствует и $\alpha^{(i)} + \beta^{(i)} = 0.016$, $\beta^{(j)} = 0$. Указанные параметры $\alpha^{(i)}$, $\beta^{(i)}$ соответствуют тем, что использовались для описания эффектов спиновой накачки, наблюдавшихся экспериментально в структуре FeGa/Cu/FeGa [38].

В результате решения уравнения (3) получены временные эволюции макроспинов $\mathbf{M}^{(i)}$ в двух слоях и суммарной намагниченности структуры $\mathbf{M}^{(t)} + \mathbf{M}^{(b)}$. На рис. 2 *a, b* приведены временные зависимости эволюции z -компоненты суммарной намагниченности $M_z^{(t)} + M_z^{(b)}$, полученные для двух ориентаций магнитного поля для первого и второго случая. Как и ожидалось, наблюдается затухающая прецессия намагниченностей. В хорошем соответствии с результатами экспериментальных исследований и аналитических расчетов [38], в случае совпадения собственных частот прецессий в двух слоях ($\phi_B = 30^\circ$) наблюдается существенное уменьшение эффективного затухания. Это также видно из сравнения ширин пиков на фурье-спектрах временных сигналов (рис. 2 *c*). В то же время, эффект уменьшения пространственного затухания существенно подавлен для конфигурации $\phi_B = -45^\circ$ (рис. 2 *b, d*). Таким образом, предложенная простая модель (3) действительно позволяет адекватно описать случай однородной прецессии намагниченности в рассматриваемой системе в присутствии спиновой накачки.

3.2. Влияние спиновой накачки на распространение лазерно-индуцированного пакета поверхностных МСВ

Микромагнитное моделирование, проведенное по процедуре, описанной в разд. 2.2, показало, что из-

менение намагниченности и параметров магнитной анизотропии согласно уравнение (4) приводит к появлению динамики намагниченности в пределах области, соответствующей лазерно-индуцированному возбуждению, и за ее пределами. На рис. 3 *a, b* приведены примеры пространственного распределения суммарной амплитуды намагниченности слоев через $t = 1$ нс после возбуждения для $\phi_B = 30^\circ$ и $\phi_B = -45^\circ$, соответственно. Далее мы анализировали особенности распространения магнитного возбуждения в направлении x , т.е. перпендикулярно внешнему магнитному полю, что соответствует направлению распространения поверхностных МСВ.

Ранее было показано [15], что в равновесном спектре магнитостатических волн в структуре, аналогичной рассматриваемой, присутствуют две спин-волновые моды — акустическая и оптическая, которые формируются за счет магнитостатической связи между FM-слоями. Эти моды соответствуют синфазными и противофазными колебаниями намагниченностей в слоях. Однако оптическая мода характеризуется существенно меньшей скоростью распространения по сравнению с акустической. Анализ динамики намагниченности в отдельных слоях показывает, что распространяющаяся волна, наблюдаемая в наших расчетах, соответствует синфазным колебаниям намагниченностей обоих слоев, т.е. акустической моде МСВ. Для иллюстрации распространения МСВ в расчетах на рис. 3 *c, d* приведены временные эволюции суммарной намагниченности слоев в центре пятна возбуждения и на расстоянии 4 мкм в направлении ветви каустики, полученные для направления поля $\phi_B = 30^\circ$. На рис. 3 *e* приведен сигнал на расстоянии 4 мкм в направлении ветви каустики для направления поля $\phi_B = -45^\circ$. Действительно, в пределах области возбуждения наблюдается затухающая прецессия намагниченности (рис. 3 *c*), а за ее пределами — распространяющийся волновой пакет (рис. 3 *d, e*), скорость которого составляет ≈ 5 км/с.

Как и в случае макроспиновой модели, далее мы рассматриваем два случая: с присутствием и с отсутствием динамической связи между слоями. Как видно из рис. 3 *c*, при $\phi_B = 30^\circ$ в центре пятна спиновая накачка влияет на затухание прецессии, что соответствует результату, полученному в макроспиновой модели (рис. 2 *a*) и экспериментальным результатам с квази однородным лазерно-индуцированным возбуждением [38]. За пределами области возбуждения (рис. 3 *d*) спиновая накачка, очевидно, оказывает существенное влияние на амплитуду волнового пакета при $\phi_B = 30^\circ$. Заме-

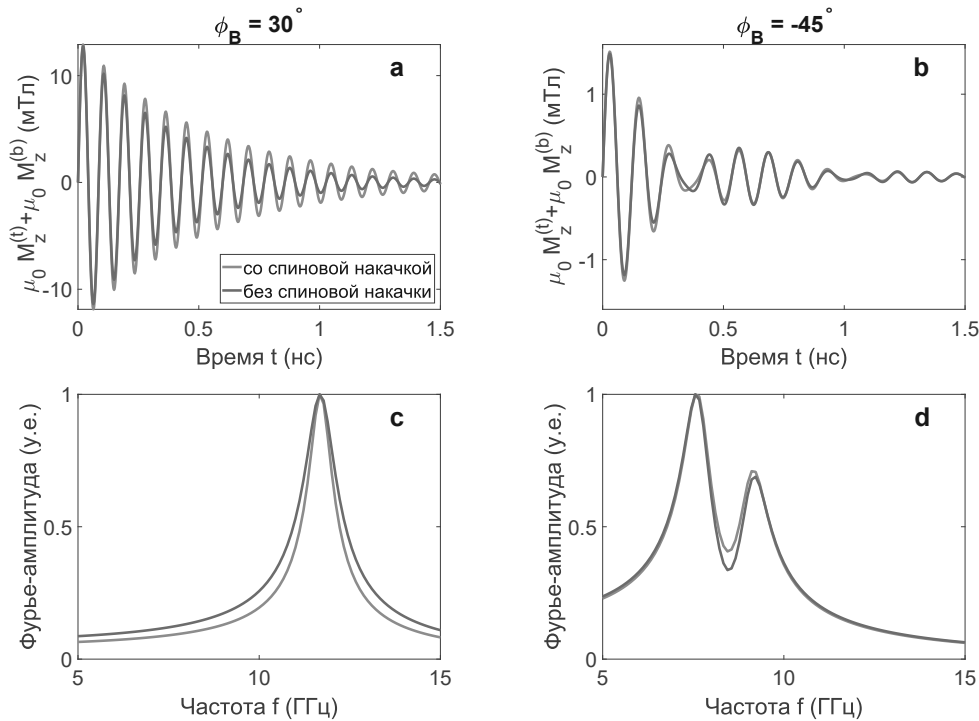


Рис. 2. *a, b* — Временная эволюция z -компоненты суммарной намагниченности слоев $\mu_0 M_z^{(t)} + \mu_0 M_z^{(b)}$, рассчитанная для направлений поля (*a*) $\phi_B = 30^\circ$ и (*b*) $\phi_B = -45^\circ$ в присутствии (красные линии) и в отсутствие (синие линии) динамической связи через спиновую накачку. *c, d* — Результаты фурье-преобразований временных сигналов, приведенных на панелях (*a, b*). Расчеты выполнены в модели двух макроспинов для параметров, приведенных в тексте

тим, что распространение МСВ за пределами пятна возбуждения определяется дисперсией, задаваемой равновесными параметрами структуры [47, 49], и, поэтому, наблюдаемое изменение амплитуды волнового пакета на расстоянии от пятна возбуждения, не может быть объяснено на основе изменения дисперсии МСВ. Для численной оценки влияния спиновой накачки на распространение пакета МСВ, мы выполнили преобразования Фурье временных сигналов при разных расстояниях x от центра области возбуждения. На рис. 3 *f* приведены зависимости интегральной амплитуды фурье-спектров от расстояния x в присутствии и в отсутствие динамической связи между слоями. Длину свободного пробега L_{pr} пакета МСВ мы определяем как расстояние, на котором его интегральная амплитуда составляет e^{-1} от интегральной амплитуды на краю области возбуждения $x = 1.1$ мкм. Можно видеть, что в случае без динамической связи ($\beta^{(j)} = 0$) длина свободного пробега составляет $L_{\text{pr}} = 0.8$ мкм. При включении динамической связи ($\beta^{(j)} \neq 0$) длина распространения увеличивается приблизительно на 20 % до $L_{\text{pr}} = 0.96$ мкм. Такое изменение L_{pr} приводит, в частности, к значительному отличию в

амплитудах детектируемого пакета МСВ для случаев со спиновой накачкой и без, на расстояниях, на которых максимальное динамическое отклонение $\mu_0 M_z^{(t)} + \mu_0 M_z^{(b)}$ все еще достигает ≈ 1 мТл (рис. 3 *d*), т. е. волновой пакет все еще может детектироваться, например, оптически за счет полярного магнитооптического эффекта Керра.

В работе [38] для однородной лазерно-индуцированной прецессии намагниченности было показано, что динамическая связь, возникающая при совпадении собственных частот прецессий намагниченностей двух слоев, приводит к возникновению в спектре прецессии не только вклада с увеличенным временем затухания прецессии, но и вклада, для которого это время сокращено. Усиление затухания прецессии в присутствии спиновой накачки также наблюдалось в экспериментах по резонансному микроволновому возбуждению спиновых затворов, если намагниченности слоев изначально антипараллельны [42]. Таким образом, уменьшение длины свободного пробега лазерно-индуцированной МСВ, связанное со спиновой накачкой, должно проявляться для оптической моды, которая, однако, имеет малую групповую

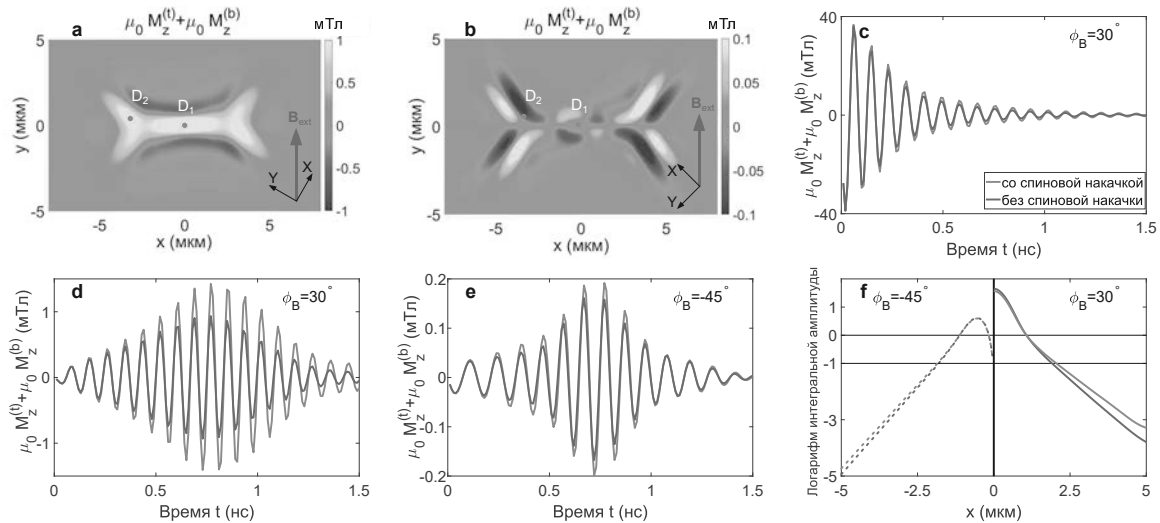


Рис. 3. *a, b* — Пространственное распределение z -компоненты суммарной намагниченности структуры $\mu_0 M_z^{(b)} + \mu_0 M_z^{(t)}$, полученное для времени $t = 1$ нс после возбуждения магнитной динамики лазерным импульсом, сфокусированным в область 2.2 мкм с центром в $(x, y) = (0, 0)$, при направлении внешнего поля $\phi_B = 30^\circ$ (*a*) и $\phi_B = -45^\circ$ (*b*). *c, d* — Временная эволюция суммарной намагниченности $\mu_0 M_z^{(b)} + \mu_0 M_z^{(t)}$, рассчитанная для направления поля $\phi_B = 30^\circ$ (*c*) в центре области возбуждения (точка D_1 на панели *a*) и *d* на расстоянии 4 мкм в направлении ветви каустики (точка D_2) в присутствии (красные линии) и в отсутствие (синие линии) динамической связи через спиновую накачку. *e* — Временная эволюция суммарной намагниченности $\mu_0 M_z^{(b)} + \mu_0 M_z^{(t)}$, рассчитанная для направления поля $\phi_B = -45^\circ$ на расстоянии 4 мкм в направлении ветви каустики (точка D_2) в присутствии (красные линии) и в отсутствие (синие линии) динамической связи через спиновую накачку. Расчеты выполнены для параметров, приведенных в тексте. *f* — Зависимость амплитуды пакета МСВ от расстояния x для направлений поля $\phi_B = 30^\circ$ (сплошные линии) и $\phi_B = -45^\circ$ (штриховые линии) в присутствии (красные линии) и в отсутствие (синие линии) динамической связи через спиновую накачку. Горизонтальные линии отмечают амплитуду на краю пятна ($x = \pm 1.1$ мкм), принятую за единицу, и уровень e^{-1} .

скорость [15] и не наблюдается в нашем численном эксперименте за пределами области возбуждения.

Анализ влияния спиновой накачки на амплитуду пакета МСВ, проведенный для случая, когда внешнее поле направлено под углом $\phi_B = -45^\circ$ (рис. 3 *b*), показал, что длина свободного пробега составляет $L_{\text{pr}} = 0.7$ мкм в отсутствие динамической связи. Следует отметить, что для случая одиночной ферромагнитной металлической пленки толщиной 10–20 нм, длина свободного пробега лазерно-индуцированного пакета МСВ максимальна, если внешнее поле направлено вдоль одной из трудных осей [26, 47] и для слоя FeGa (20 нм) составляет 3.4 мкм [26]. То же справедливо и для спин-волновых пакетов, возбуждаемых микроволновыми методиками [51]. Мы предполагаем, что в рассматриваемой структуре уменьшение L_{pr} при $\phi_B = -45^\circ$ по сравнению с $\phi_B = 30^\circ$ может быть связано с различием собственных частот прецессии в двух слоях, что деструктивно влияет на распространение акустической моды. Как показывают наши расчеты, эффект увеличения L_{pr} от спиновой накачки в такой геометрии не превышает 5 % (рис. 3 *f*) и оказывает

незначительное влияние на амплитуду пакета МСВ даже на относительно больших расстояниях от области возбуждения (рис. 3 *e*).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы показали, используя микромагнитное моделирование, что динамическая связь между двумя ферромагнитными слоями в структуре псевдоспинового клапана FM/NM/FM, осуществляемая через спиновую накачку в случае возникновения в них когерентных прецессий намагниченностей, оказывает существенное влияние на лазерно-индуцированный пакет поверхностных МСВ. Ранее было показано экспериментально, что влияние спиновой накачки проявляется в изменении времени затухания прецессии намагниченности, возбуждаемой квази-однородными лазерными импульсами или микроволновым воздействием. Мы показали, что в случае локализованного в пространстве лазерного возбуждения спин-волнового пакета это влияние состоит в изменении пространственного затухания. Динамическая связь через спиновую накачку

приводит к увеличению длины свободного пробега для акустической моды МСВ, характеризуемой синфазной прецессией намагниченностей слоев. Условием для возникновения такого эффекта, как и в случае квази однородной прецессии, является близость собственных частот прецессии FM-слоев.

Для реалистичной структуры FeGa/Cu/FeGa мы продемонстрировали увеличение длины свободного пробега пакета акустической моды поверхностных МСВ на $\approx 20\%$, что является существенным при детектировании волн на расстояниях в несколько микрон от области возбуждения. Стоит отметить, что еще одного эффекта от спиновой накачки — увеличения пространственного затухания — в случае латерально ограниченного возбуждения не наблюдается, т.к. оно ожидается для оптической моды, имеющей малую групповую скорость и не дающей значительного вклада в распространение спин-волнового пакета на расстояние нескольких микрон.

Представленные результаты дополняют ранее полученные экспериментально и теоретически данные о спин-волновых свойствах псевдо-спиновых клапанов типа FM/NM/FM. Так, в работе [15] для структуры, аналогичной исследованной в данной работе, выявлена частотная невзаимность для акустической и оптической мод равновесных магнито-статических волн, которая определяется соотношением толщин FM-слоев. Отметим, что из-за некогерентности равновесных тепловых магнонов для них не наблюдалось проявлений эффекта спиновой накачки и динамической связи. Возможность увеличения длины свободного пробега в случае пакета когерентных МСВ может, в частности, способствовать экспериментальному наблюдению эффекта частотной невзаимности в случае лазерного возбуждения, что, по нашим данным, пока не было реализовано.

Благодарности. Авторы благодарят П. И. Геревенкова за полезные обсуждения.

Финансирование. Работа Н.Е.Х. выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (научный проект N 22-22-00326, <https://rscf.ru/project/22-22-00326/>). А.М.К. благодарит грант Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего образования, научных учреждениях и государственных научных центрах Российской Федерации (проект N 075-15-2022-1098)

ЛИТЕРАТУРА

1. V. V. Kruglyak, S. O. Demokritov, and D. Grundler, *Magnonics*, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 260301 (2010), <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/43/26/260301>.
2. С. А. Никитов, А. Р. Сафин, Д. В. Калябин и др., *Магноника — новое направление спинтроники и спин-волновой электроники*, УФН **185**, 1099 (2015), <https://ufn.ru/ru/articles/2015/10/m/>.
3. A. Barman, G. Gubbiotti, S. Ladak et al., *The 2021 Magnonics Roadmap*, J. Phys.: Condens. Matter **33**, 413001 (2021), <https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/abec1a>.
4. Ph. Pirro, V. I. Vasyuchka, A. Serga, et al., *Advances in Coherent Magnonics*, Nature Rev. Mater. **6**, 1114 (2021), <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00332-w>.
5. A. V. Chumak, P. Kabos, M. Wu et al., *Advances in Magnetism Roadmap on Spin-Wave Computing*, IEEE Trans. Magn. **58**, 1 (2022), <https://ieeexplore.ieee.org/document/9706176>.
6. T. Jungwirth, X. Marti, P. Wadley et al., *Antiferromagnetic Spintronics*, Nature Nanotech. **3**, 231 (2016), <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.18>.
7. L. A. Prozorova and B. Ya. Kotyuzhanskii, *Direct Observation of the Propagation of Spin Waves in an Antiferromagnet*, Physica B+C **86-88**, 1061 (1977), [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378436377907975DOI:10.1016/0378-4363\(77\)90797-5](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378436377907975DOI:10.1016/0378-4363(77)90797-5).
8. V. S. L'vov and L. A. Prozorova, *Spin Waves Above the Threshold of Parametric Excitations*, in *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, ed. by A. S. Borovik-Romanov and S. K. Sinha, Elsevier (1988), Vol. 22, p. 233, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978044487068150010X>.
9. Л. А. Прокурова, А. И. Смирнов, *Изменение спектра спиновых волн при взаимодействии магнонов*, ЖЭТФ **74**, 1554 (1978), <http://jetp.ras.ru/cgi-bin/r/index/r/74/4/p1554?a=list>.
10. H.-A. Krug von Nidda, L. E. Svistov, and L. A. Prozorova, *Spin-Wave Resonances in Antiferromagnets*, Low Temp. Phys. **36**, 736 (2010), <https://doi.org/10.1063/1.3490859>.
11. P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang et al., *Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers Across Cr Interlayers*, Phys. Rev. Lett. **57**, 2442 (1986), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.2442>.

12. E. Albisetti, S. Tacchi, R. Silvani et al., *Optically Inspired Nanomagnonics with Nonreciprocal Spin Waves in Synthetic Antiferromagnets*, Adv. Mater. **32**, 1906439 (2020), <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201906439>.
13. B. Heinrich, and J. F. Cochran, *Ultrathin Metallic Magnetic Films: Magnetic Anisotropies and Exchange Interactions*, Adv. Phys. **42**, 523 (1993), <https://doi.org/10.1080/00018739300101524>.
14. R. A. Gallardo, T. Schneider, A. K. Chaurasiya et al., *Reconfigurable Spin-Wave Nonreciprocity Induced by Dipolar Interaction in a Coupled Ferromagnetic Bilayer*, Phys. Rev. Appl. **12**, 034012 (2019), <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.12.034012>.
15. P. I. Gerevenkov, V. D. Bessonov, V. S. Teplov et al., *Nonreciprocal Collective Magnetostatic Wave Modes in Geometrically Asymmetric Bilayer Structure with Nonmagnetic Spacer*, Nanoscale **15**, 6785 (2023), <http://dx.doi.org/10.1039/D2NR06003E>.
16. J. Topp, D. Heitmann, M. P. Kostylev et al., *Making a Reconfigurable Artificial Crystal by Ordering Bistable Magnetic Nanowires*, Phys. Rev. Lett. **104**, 207205 (2010), <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.207205>.
17. M. Krawczyk and D. Grundler, *Review and Prospects of Magnonic Crystals and Devices with Reprogrammable Band Structure*, J. Phys.: Cond. Matt. **26**, 123202 (2014), <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/26/12/123202>.
18. G. Gubbiotti, X. Zhou, Z. Haghshenasfard et al., *Reprogrammable Magnonic Band Structure of Layered permalloy/Cu/permalloy Nanowires*, Phys. Rev. B **97**, 134428 (2018), <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.134428>.
19. Ya. Tserkovnyak, A. Brataas, G. E. W. Gerrit et al., *Nonlocal Magnetization Dynamics in Ferromagnetic Heterostructures*, Rev. Mod. Phys. **77**, 1375 (2005), <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.77.1375>.
20. B. Heinrich, Ya. Tserkovnyak, G. Woltersdorf et al., *Dynamic Exchange Coupling in Magnetic Bilayers*, Phys. Rev. Lett. **90**, 187601 (2003), <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.187601>.
21. Y. Kajiwar, K. Harii, S. Takahashi et al., *Transmission of Electrical Signals by Spin-Wave Interconversion in a Magnetic Insulator*, Nature **464**, 262 (2010), <https://www.nature.com/articles/nature08876>.
22. E. Padron-Hernandez, A. Azevedo, S. M. Rezende, *Amplification of Spin Waves in Yttrium Iron Garnet Films Through the Spin Hall Effect*, Appl. Phys. Lett. **99**, 192511 (2011), <https://doi.org/10.1063/1.3660586>.
23. Л. А. Прозорова, А. С. Боровик-Романов, *Пара-метрическое возбуждение спиновых волн в антиферромагнитном CsMnF₃*, Письма в ЖЭТФ **10**, 316 (1969), <http://jetpletters.ru/ps/656/article-0232.shtml>.
24. T. Satoh, Yu. Terui, R. Moriya et al., *Directional Control of Spin-Wave Emission by Spatially Shaped Light*, Nature Photon. **6**, 662 (2012), <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.218>.
25. Y. Au, M. Dvornik, T. Davison et al., *Direct Excitation of Propagating Spin Waves by Focused Ultrashort Optical Pulses*, Phys. Rev. Lett. **110**, 097201 (2013), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.097201>.
26. N. E. Khokhlov, P. I. Gerevenkov, L. A. Shelukhin et al., *Optical Excitation of Propagating Magnetostatic Waves in an Epitaxial Galfenol Film by Ultrafast Magnetic Anisotropy Change*, Phys. Rev. Appl. **12**, 044044 (2018), <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.12.044044>.
27. J. R. Hortensius, D. Afanasiev, M. Matthiesen et al., *Coherent Spin-Wave Transport in an Antiferromagnet*, Nature Phys. **17**, 1001 (2021), <https://doi.org/10.1038/s41567-021-01290-4>.
28. F. Formisano, T. T. Gareev, D. I. Khusyainov et al., *Coherent THz Spin Dynamics in Antiferromagnets Beyond the Macrospin Approximation*, <https://doi.org/10.48550/arXiv.2303.06996>.
29. I. V. Savochkin, M. Jäckl, V. I. Belotelov et al., *Generation of Spin Waves by a Train of fs-Laser Pulses: a Novel Approach for Tuning Magnon Wavelength*, Sci. Rep. **7**, 5668 (2017), <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05742-x>.
30. I. Yoshimine, Y. Y. Tanaka, T. Shimura et al., *Unidirectional Control of Optically Induced Spin Waves*, Europhys. Lett. **117**, 67001 (2017), <https://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/117/67001>.
31. N. E. Khokhlov, A. E. Khramova, Ia. A. Filatov et al., *Neel Domain Wall as a Tunable Filter for Optically Excited Magnetostatic Waves*, J. Magn. Magn. Mater. **534**, 168018 (2021), <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885321002948>.

32. S. Muralidhar, R. Khymyn, A. A. Awad et al., *Femtosecond Laser Pulse Driven Caustic Spin Wave Beams*, Phys. Rev. Lett. **126**, 037204 (2021), <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.126.037204>.
33. P. I. Gerevenkov, D. V. Kuntu, Ia. A. Filatov et al., *Effect of Magnetic Anisotropy Relaxation on Laser-Induced Magnetization Precession in Thin Gallenol Films*, Phys. Rev. Mater. **5**, 094407 (2021), <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.5.094407>.
34. A. E. Khramova, M. Kobecki, I. A. Akimov et al., *Tuning the Directionality of Spin Waves Generated by Femtosecond Laser Pulses in a Garnet Film by Optically Driven Ferromagnetic Resonance*, Phys. Rev. B **107**, 064415 (2023), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.064415>.
35. M. Vogel, A. V. Chumak, E. H. Waller et al., *Optically reconfigurable magnetic materials*, Nature Phys. **11**, 487 (2015), <https://doi.org/10.1038/nphys3325>.
36. A. V. Sadovnikov, E. N. Beginin, S. E. Sheshukova et al., *Route Toward Semiconductor Magnonics: Light-Induced Spin-Wave Nonreciprocity in a YIG/GaAs Structure*, Phys. Rev. B **99**, 054424 (2019), <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.054424>.
37. A. J. Schellekens, K. C. Kuiper, R. R. J. C. de Wit et al., *Ultrafast Spin-Transfer Torque Driven by Femtosecond Pulsed-Laser Excitation*, Nature Commun. **5**, 4333 (2014), <https://doi.org/10.1038/ncomms5333>.
38. A. P. Danilov, A. V. Scherbakov, B. A. Glavin et al., *Optically Excited Spin Pumping Mediating Collective Magnetization Dynamics in a Spin Valve Structure*, Phys. Rev. B **98**, 060406 (2018), <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.060406>.
39. P. Omelchenko and E. Montoya and E. Girt et al., *Interlayer Exchange Coupling, Spin Pumping and Spin Transport in Metallic Magnetic Single and Bilayer Structures*, JETP **131**, 113 (2020), <https://doi.org/10.1134/S1063776120070080>.
40. J. Leliaert and J. Mulkers, *Tomorrow's Micromagnetic Simulations*, J. Appl. Phys. **125**, 180901 (2019), <https://doi.org/10.1063/1.5093730>.
41. M. J. Donahue and D. G. Porter, *OOMMF User's Guide, Version 1.0, Tech. Rep. NISTIR 6376*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (1999), <https://doi.org/10.6028/NIST.IR.6376>.
42. X. Joyeux, T. Devolder, J.-V. Kim et al., *Configuration and Temperature Dependence of Magnetic Damping in Spin Valves*, J. Appl. Phys. **110**, 063915 (2011), <https://doi.org/10.1063/1.3638055>.
43. M. van Kampen, C. Jozsa, J. T. Kohlhepp et al., *All-Optical Probe of Coherent Spin Waves*, Phys. Rev. Lett. **88**, 227201 (2002), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.227201>.
44. E. Carpena, E. Mancini, D. Dazzi et al., *Ultrafast Three-Dimensional Magnetization Precession and Magnetic Anisotropy of a Photoexcited Thin Film of Iron*, Phys. Rev. B **81**, 060415 (2010), <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.060415>.
45. А. М. Калашникова, Н. Е. Хохлов, Л. А. Шелухин и др., *Сверхбыстрое лазерно-индуцированное управление магнитной анизотропией наноструктур*, ЖТФ **91**, 1848 (2021), <https://journals.ioffe.ru/articles/51751>.
46. E. Carpena, E. Mancini, C. Dallera et al., *Three-Dimensional Magnetization Evolution and the Role of Anisotropies in Thin Fe/MgO Films: Static and Dynamic Measurements*, J. Appl. Phys. **108**, 063919 (2010), <https://doi.org/10.1063/1.3488639>.
47. Ia. A. Filatov, P. I. Gerevenkov, M. Wang et al., *Spectrum Evolution and Chirping of Laser-Induced Spin Wave Packets in Thin Iron Films*, Appl. Phys. Lett. **120**, 112404 (2022), <https://doi.org/10.1063/5.0077195>.
48. S. Iihama, Y. Sasaki, A. Sugihara et al., *Quantification of a Propagating Spin-Wave Packet Created by an Ultrashort Laser Pulse in a Thin Film of a Magnetic Metal*, Phys. Rev. B **94**, 020401 (2016), <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.020401>.
49. Ia. A. Filatov, P. I. Gerevenkov, M. Wang et al., *Spectrum Evolution of Magnetostatic Waves Excited Through Ultrafast Laser-Induced Heating*, J. Phys.: Confer. Ser. **1679**, 012193 (2020), <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1697/1/012193>.
50. S.-J. Yun, Ch.-G. Cho, and S.-B. Choe, *Simultaneous Excitation of Two Different Spinwave Modes by Optical Ultrafast Demagnetization*, Appl. Phys. Expr. **8**, 063009 (2015), <https://dx.doi.org/10.7567/APEX.8.063009>.
51. K. Sekiguchi, S.-W. Lee, H. Sukegawa et al., *Spin-Wave Propagation in Cubic Anisotropic Materials*, NPG Asia Mater. **9**, e392 (2017), <https://doi.org/10.1038/am.2017.87>.

ДИСПЕРСИОННОЕ СООТНОШЕНИЕ В АМОРФНЫХ ФЕРРОМАГНЕТИКАХ

С. В. Григорьев ^{a,b*}, Л. А. Азарова ^{a,b}, К. А. Пшеничный ^a, О. И. Утесов ^{b,a,c}

^a Петербургский институт ядерной физики, НИЦ «Курчатовский институт»
188300, Гатчина, Ленинградская обл., Россия

^b Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Россия

^c НИУ Высшая школа экономики,
Санкт-Петербургская школа физико-математических и компьютерных наук
190008, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 31 марта 2023 г.,
после переработки 31 марта 2023 г.

Принята к публикации 29 апреля 2023 г.

Дисперсия спиновых волн в аморфном ферромагнитном сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Ni}_{34}\text{P}_{18}$ может быть описана в рамках модели ферромагнетика со случайной анизотропией: $\epsilon(q) = Aq^2 + g\mu_B H + \delta\omega(q)$, где $\delta\omega(q)$ — линейная по $|q|$ добавка. Мы используем метод малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов, чтобы доказать значимость добавочного члена $\delta\omega(q)$ в дисперсии. Измерения проводились при различных значениях внешнего магнитного поля H и длины волны нейтронов λ . Карта рассеяния нейтронов представляет собой окружность определенного радиуса с центром в точке $q = 0$. Жесткость спиновых волн A извлекается непосредственно из λ -зависимости радиуса этой окружности. Спин-волновая жесткость A аморфного сплава слабо уменьшается от 140 до 110 мэВ·Å² с ростом температуры в диапазоне от 50 до 300 К. Полевая зависимость радиуса демонстрирует наличие добавки $\delta\omega(q)$ в виде энергетической щели, которая практически не зависит от поля и температуры. Величина добавки равна $\Delta = 0.015 \pm 0.002$ мэВ.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой

DOI: 10.31857/S0044451023100061

EDN: ХКЕРКQ

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные характеристики аморфных и нанокристаллических магнитомягких материалов хорошо описываются в терминах модели неоднородного на наномасштабе магнетика со случайной анизотропией [1–5]. Важной особенностью этой модели является установление связи между макроскопическими и микроскопическими параметрами. Модель позволяет из кривой намагничивания $M(H)$ определить параметры средней корреляционной длины магнитной неоднородности и средней анизотропии в ней. Более того, было показано, что размерность

системы обменно-связанных зерен определяет показатель в степенной зависимости приближения намагниченности к насыщению [3] и, следовательно, модель неоднородного магнетика со случайной анизотропией описывает не только низкоразмерные системы с размерностью равной 1 или 2 [3, 6], но может быть использована и при анализе фрактальных свойств магнитных систем [7, 8]. Однако, несмотря на успех в описании статических свойств магнитомягких аморфных магнетиков, их динамические особенности и в частности особенности дисперсии магнонов не были детально исследованы, поэтому задача прямого измерения спектра спиновых волн методами рассеяния нейтронов оказывается актуальной.

Попытки изучения спин-волновой динамики в аморфных ферромагнетиках предпринимались неоднократно [9–16]. В этих измерениях обнаружена отдельная мода магнитных возбуждений.

* E-mail: grigoryev_sv@pnpi.nrcki.ru

Неупругие сканы с постоянным переданным импульсом Q в аморфном соединении FeNiZr выявили квадратичную дисперсионную кривую вида

$$\epsilon_q = Aq^2 + \Delta + g\mu_B H.$$

Кроме стандартного для ферромагнетиков квадратичного члена и полевой щели, спектр имеет небольшую щель Δ , которая не связана с магнитным полем и не зависит от температуры. Измеренная жесткость спиновых волн оказалась порядка $100 - 150 \text{ мЭВ} \cdot \text{\AA}^2$ при низких температурах, а щель $\Delta \sim 0.05 \text{ мЭВ}$ [9–12]. Аналогичные результаты недавно были получены методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов в аморфных микропроводах FeSiB [16]. Теоретические рассуждения, однако, не обнаруживают сколько-нибудь заметной щели в спектре магнонов, поэтому обнаружение щели было приписано невыясненным артефактам, получаемым в ходе экспериментов.

Особенности спектра магнонов в аморфных ферромагнетиках впервые описаны в [1, 2]. Авторами получены выражения для сложных дисперсионных соотношений в длинноволновом приближении для спиновых волн в ферромагнетике со случайными пространственными флуктуациями параметров без учета диполь-дипольного взаимодействия [1] и с учетом диполь-дипольного взаимодействия [2]. Как будет показано ниже, опираясь на результаты работ [1, 2], в диапазоне импульсов и энергий, характерных для спиновых волн в аморфном ферромагнетике, энергия спиновой волны может быть представлена в виде

$$\epsilon_q = Aq^2 + \delta\omega + g\mu_B H, \quad (1)$$

где

$$\delta\omega(q) = 4B(q/k_0 + 2(q/k_0)^2).$$

Здесь $k_0 = 1/R_0$ обратная корреляционная длина, характерная для нанокристалла в аморфном материале, а коэффициент

$$B = \frac{\gamma\beta_r^2 MD_0}{\alpha k_0^2}$$

пропорционален произведению квадрата константы случайной анизотропии β_r^2 и намагниченности M и обратно пропорционален обменной константе α . К особенностям аддитивного члена $\delta\omega(q)$ можно отнести то, что, во-первых, он содержит квадратичный член, перенормирующий «голую» спин-волновую жесткость A . Во-вторых, вводится линейная по q поправка, не зависящая от H . Вероятно,

из-за низкого разрешения по переданному импульсу q эти небольшие особенности трудно уловить в экспериментах нейтронной трехосевой спектроскопии (ТАС), использовавшихся для изучения аморфных ферромагнетиков [9–12].

Для экспериментальной проверки основных особенностей дисперсионного соотношения (уравнение (1)) можно воспользоваться методикой, которая применялась для измерения спин-волновой жесткости в ферромагнетиках [13–15]. Методика разработана на основе метода малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов в так называемой наклонной геометрии, когда магнитное поле прикладывается к ферромагнитному образцу в направлении, наклоненном на 45° к падающему пучку нейтронов. Поляризованные нейтроны используются для извлечения рассеяния, возникающего на спиновых волнах. В этом случае интегральное по энергии сечение рассеяния нейтронов содержит часть, зависящую от поляризации нейтронов и имеющую лево-правую асимметрию в плоскости, определяемой направлениями поля и нейтронного пучка. В случае ферромагнетика можно аналитически показать, что это рассеяние нейтронов сосредоточено в пределах узкого конуса, ограниченного углом отсечки θ_C . Неоспоримым достоинством метода является то, что он позволяет исследовать ферромагнитные образцы, не являющиеся монокристаллами и даже поликристаллами. Это свойство очень важно для ферромагнитных нанокристаллов, наночастиц и особенно аморфных ферромагнитных сплавов.

В последнее время этот метод получил развитие для измерения жесткости спиновых волн в гелимагнетиках с взаимодействием Дзялошинского–Мория. Наличие взаимодействия Дзялошинского–Мория даже в полностью поляризованном магнитным полем состоянии обуславливает киральность спиновых волн и асимметричный сдвиг дисперсионной кривой относительно направления магнитного поля на величину волнового вектора спирали [17–21].

В этой работе мы демонстрируем, что основные динамические особенности аморфных ферромагнетиков, выявленные в дисперсионном соотношении (уравнение (1)), могут быть обнаружены, используя метод малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов. Следуя теории рассеяния поляризованных нейтронов, разработанной Малеевым [22–24], и реализованной ранее экспериментальной методике [13–15], мы извлечем не только жесткость спиновых волн A в диапазоне температур от 50 до 300 К, но и характерную константу случайной анизотропии,

определяющую появление добавки $\delta\omega(q)$.

Работа организована следующим образом. В разд. 2 представлено теоретическое рассмотрение модели случайной анизотропии для описания свойств аморфных ферромагнетиков. В разд. 3 описывается способ измерения константы спиновой жесткости в дисперсионном соотношении магнов в ферромагнетиках с помощью малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов. В разд. 4 приводятся детали эксперимента МУРН на образце аморфного ферромагнетика, а в разд. 5 представлены результаты исследования дисперсионного соотношения магнов в аморфном ферромагнетике при разных температурах. Раздел 6 содержит выводы работы и заключение.

2. МОДЕЛЬ СЛУЧАЙНОЙ АНИЗОТРОПИИ В ФЕРРОМАГНЕТИКАХ

2.1. Математическая модель. Основные свойства

Для описания свойств аморфных ферромагнетиков ранее была предложена классическая модель со случайной анизотропией [1, 2, 25–27]. Соответствующая плотность энергии имеет вид

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\alpha(\nabla\mathbf{M})^2 - \frac{1}{2}\beta_r(\mathbf{M} \cdot \hat{n})^2 - \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}. \quad (2)$$

Здесь α характеризует силу обменного взаимодействия (жесткость спиновых волн определяется формулой $A = g\mu_B\alpha M$), β_r — величину одноионной анизотропии типа «легкая ось» со случайным направлением оси, определяемой вектором $\hat{n}$. Для последнего вводится также некоторый радиус пространственной корреляции R_0 , который по порядку величины соответствует размеру нанокристаллитов аморфного вещества (типичное значение $R_0 \sim 2\text{--}3$ нм).

Для дальнейшего обсуждения удобно ввести характерное обменное поле и поле анизотропии

$$H_{ex} = \alpha M / R_a^2, \quad H_r = \beta_r M, \quad (3)$$

соответственно. В зависимости от соотношения этих полей и внешнего магнитного поля система может находиться в разных режимах.

При слабых внешних полях меньших поля насыщения H_s

$$H \lesssim H_s \equiv H_r^4 / H_{ex}^3 \quad (4)$$

система находится в режиме спинового стекла с большой корреляционной длиной

$$R_F = R_0 \left(\frac{H_{ex}}{H_r} \right)^2. \quad (5)$$

Видно, что последняя R_F существенно больше размеров одиночных нанокристаллитов, однако намагниченность подстраивается под флуктуации случайной анизотропии (механизм образования доменов Имри–Ма [26, 28]), в связи с чем в системе отсутствует настоящий дальний порядок. Стоит отметить, что введенное выше поле H_s по порядку величины совпадает с коэрцитивной силой, которая оказывается малой в силу условия $H_r \ll H_{ex}$.

При полях $H \sim H_s$ намагниченность стремится выстроиться вдоль внешнего поля. Однако, свойства системы существенно различаются для умеренных ($H_s \lesssim H \lesssim H_{ex}$) и сильных полей ($H \gg H_{ex}$). В первом случае, возникает так называемый режим ферромагнетика с блуждающими осями. Поперечные отклонения намагниченности от направления внешнего поля характеризуются корреляционной длиной

$$R_F^\perp \sim R_0 (H_{ex}/H)^{1/2}. \quad (6)$$

При этом характерный угол отклонения и поправка к намагниченности определяются формулами

$$\begin{aligned} \theta &\sim (H_s/H)^{1/4}, \\ \delta M &\sim M (H_s/H)^{1/2}, \end{aligned} \quad (7)$$

соответственно. Наконец, при дальнейшем увеличении поля поперечные ферромагнитные корреляции оказываются подавленными и свойства намагниченности могут быть описаны в рамках теории среднего поля [25], которая дает

$$\delta M \sim M (H_r/H)^2. \quad (8)$$

2.2. Спиновые волны

Ниже мы приводим основные результаты теоретического описания модели (уравнение (2)) в режиме ферромагнетика с блуждающими осями из работ [1, 2]. Для теоретического описания прежде всего необходимо задать свойства случайной анизотропии. Предполагается, что компоненты вектора $\hat{n}$ скоррелированы на масштабе $R_0 = 1/k_0$. Важные величины ($i, j = x, y, z$):

$$\begin{aligned} \rho_{ij} &\equiv n_i n_j, \quad \rho_i \equiv n_z^2 - n_i^2, \\ \langle \rho_{ij}(x_1) \rho_{ij}(x_2) \rangle &= D_0 e^{-k_0|x_1-x_2|}, \\ \langle \rho_i(x_1) \rho_j(x_2) \rangle|_{i \neq j} &= 2D_0 e^{-k_0|x_1-x_2|}, \\ \langle \rho_i(x_1) \rho_i(x_2) \rangle &= 4D_0 e^{-k_0|x_1-x_2|}, \quad D_0 = 1/15, \end{aligned} \quad (9)$$

остальные корреляторы равны нулю. После преобразования Фурье можно получить

$$\begin{aligned}\langle \rho_{ij}(k_1) \rho_{ij}(k_2) \rangle &= D_0 \tilde{S}(k_1) (2\pi)^3 \delta^{(3)}(k_1 + k_2), \\ \langle \rho_i(k_1) \rho_j(k_2) \rangle |_{i \neq j} &= 2D_0 \tilde{S}(k_1) (2\pi)^D \delta^{(3)}(k_1 + k_2), \\ \langle \rho_i(k_1) \rho_i(k_2) \rangle &= 4D_0 \tilde{S}(k_1) (2\pi)^3 \delta^{(3)}(k_1 + k_2), \quad (10) \\ \tilde{S}(k) &= \frac{8\pi k_0}{(k_0^2 + k^2)^2}.\end{aligned}$$

Этих корреляторов достаточно для определения свойств системы, усредненных по объему образца.

Решение уравнения Ландау-Лифшица в статическом случае в предположении о малости поперечных компонент намагниченности дает результат

$$\begin{aligned}M_x(k) &= \frac{\beta_r M^2 \rho_{xz}(k)}{\alpha M k^2 + H}, \\ M_y(k) &= \frac{\beta_r M^2 \rho_{yz}(k)}{\alpha M k^2 + H}.\end{aligned} \quad (11)$$

Отсюда, в частности можно найти среднюю поправку к намагниченности

$$\delta M = \frac{D_0 \beta_r^2 M}{\alpha^2 k_\alpha k_0^3} = D_0 M \left(\frac{H_s}{H} \right)^{1/2}, \quad (12)$$

где $k_\alpha = (H/\alpha M)^{1/2}$ определяет характерный масштаб ферромагнитных корреляций, $R_\alpha \sim 1/k_\alpha$.

При исследовании динамических свойств важно учитывать влияние статических флуктуаций намагниченности. В результате, можно получить

$$\omega(k) = g\mu_B H + g\mu_B \alpha M k^2 + \delta\omega(k) + i\Gamma(k), \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned}\delta\omega(k) &= \frac{g\mu_B \beta_r^2 M D_0}{\alpha k_0^2} \left[-\frac{3}{1 + 4\kappa^2} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{1 + 2\kappa^2 + 2\kappa_\alpha^2 + 2\sqrt{\kappa^2 + 2\kappa_\alpha^2}} + \frac{5}{(1 + \kappa_\alpha)^2} \right],\end{aligned}$$

и

$$\Gamma(k) = \frac{g\mu_B \beta_r^2 M D_0}{\alpha k_0^2} \frac{6\kappa}{1 + 4\kappa^2}$$

при $\kappa = k/k_0$, $\kappa_\alpha = k_\alpha/k_0$. Здесь вторая формула определяет поправку для энергии магнонов $\delta\omega(k)$, а третья — их затухание как функцию волнового вектора $\Gamma(k)$.

Стоит отметить важные свойства полученного решения. Во-первых, оно определяет поправку к щели в спектре магнонов. В режиме $k \ll k_\alpha \ll k_0$ она дается выражением

$$\delta\omega(0) \approx -B \left(10 - 4\sqrt{2} \right) \frac{k_\alpha}{k_0}, \quad (14)$$

где мы ввели обозначение

$$B = \frac{g\mu_B \beta_r^2 M D_0}{\alpha k_0^2} = g\mu_B D_0 \frac{H_r^2}{H_{ex}}, \quad (15)$$

которое будет использовано всюду ниже. Видно, что это поправка имеет дополнительную малость при полях $H \ll H_{ex}$. Во-вторых, в важном для малоуглового рассеяния нейтронов режиме $k_\alpha \ll k \ll k_0$ поправки к спектру можно приближенно записать в виде

$$\delta\omega(k) = 4B \left[\frac{k}{k_0} + 2 \left(\frac{k}{k_0} \right)^2 \right] + O \left(\frac{k_\alpha}{k_0} \right). \quad (16)$$

Видно, что в этом диапазоне волновых векторов поправки к щели нет, однако перенормируется жесткость спиновых волн и в спектре появляется линейная по импульсу добавка. Ниже показано, что в условиях эксперимента по малоугловому рассеянию нейтронов последняя эффективно проявляет себя как «щель в спектре магнонов, несвязанная с внешним магнитным полем».

Стоит отметить, что при росте внешнего магнитного поля (в режиме $k_\alpha \lesssim k \ll k_0$) формула, которую нужно использовать для поправки к спектру магнонов, становится несколько сложнее, чем (16). В явном виде она представлена как

$$\delta\omega(k) = 4B \left[\frac{\sqrt{k^2 + 2k_\alpha^2}}{k_0} - 2.5 \frac{k_\alpha}{k_0} + 2 \left(\frac{k}{k_0} \right)^2 \right]. \quad (17)$$

Действительно, с ростом поля H и k_α выражение (17) видоизменяется за счет как положительного квадратичного вклада по k_α в подкоренном выражении, так и отрицательного линейного вклада по k_α . Однако, во первых, и ту, и другую добавки следует считать малыми в некотором диапазоне полей, во-вторых, они до некоторой степени компенсируют друг друга, и, поэтому, для простоты мы будем использовать выражение (16).

3. МЕТОД МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ НЕЙТРОНОВ

Поскольку сечение рассеяния нейтронов является скалярной величиной, оно может зависеть от аксиального вектора поляризации $\mathbf{P}_0$ падающего пучка только в том случае, если исследуемая система характеризуется другим аксиальным вектором. Один из наиболее распространенных примеров аксиального вектора является намагниченность, которая обеспечивает поляризационно-зависимое рассеяние в ферромагнетиках. Как было показано С.В.

Малеевым [22–24], неупругий магнитный (кираль-ный) вклад в нейтронное сечение $\sigma_{ch}(\mathbf{Q}, \omega)$ может быть представлен выражением

$$\sigma_{ch}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} \frac{2r^2 |F_m|^2}{\pi (1 - e^{-\omega/T})} \langle S \rangle P_0 (\hat{\mathbf{Q}} \hat{\mathbf{h}})^2 \times [\delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{Q}}) + \delta(\omega + \varepsilon_{-\mathbf{Q}})], \quad (18)$$

где k_f и k_i — импульсы рассеянного и падающего нейтрона, соответственно, r — классический радиус электрона, F_m — магнитный форм-фактор, $\langle S \rangle$ — средний атомный спин, $\hat{\mathbf{Q}}$ — единичный вектор вдоль переданного импульса. В этом уравнении учтено, что начальная поляризация направлена вдоль орта приложенного магнитного поля: $\mathbf{P}_0 = P_0 \hat{\mathbf{h}}$, $\hat{\mathbf{h}} = \mathbf{H}/H$; $\varepsilon_{\mathbf{Q}}$ представляет собой дисперсию спиновой волны. Выражение (18) применимо для аморфных ферромагнетиков с квадратичной дисперсией.

Для рассмотрения кинематики малоуглового рассеяния нейтронов введем декартову систему координат с осью z , направленной вдоль пучка падающих нейтронов, и осью x перпендикулярно падающему пучку. Магнитное поле направим под некоторым углом ϕ к оси x в плоскости (x, z) . В приближении малоуглового рассеяния переданный импульс $\mathbf{Q}$ можно разбить на две упругие составляющие, перпендикулярные вектору падающего нейтрона $\mathbf{k}_i$: $Q_x = k_i \theta_x$, $Q_y = k_i \theta_y$ с углами рассеяния вдоль осей x и y , соответственно, и неупругой z -компонентой, ориентированной вдоль $\mathbf{k}_i$: $Q_z = k_i (\omega/2E_i)$, где E_i — энергия падающего нейтрона. Таким образом, мы имеем для длины переданного импульса

$$Q = k_i \left[\theta_x^2 + \theta_y^2 + (\omega/2E_i)^2 \right]^{1/2}. \quad (19)$$

Если передача энергии мала $\omega \ll T$, то можно заменить $(1 - \exp(-\omega/T))^{-1}$ на T/ω . В случае малоуглового рассеяния нейтронов выражение (18) должно быть проинтегрировано по ω . Используя уравнение (19) можно получить киральный вклад в сечение как функцию угла рассеяния θ :

$$\sigma_{ch}(\theta) \sim \langle S \rangle T P_0 \int d\omega \frac{(2E_i)^2 \theta_x \sin(\phi)}{\omega^2 + (2E_i)^2 (\theta_x^2 + \theta_y^2)} \times [\delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{Q}}) + \delta(\omega + \varepsilon_{-\mathbf{Q}})]. \quad (20)$$

Как показано в [13–15, 29], аргументы дельта-функций представляют собой выражения закона сохранения энергии в акте рассеяния нейтрона и решения двух уравнений, когда аргументы равны

нулю $[\omega - \varepsilon_{\mathbf{Q}} = 0]$ и $[\omega + \varepsilon_{-\mathbf{Q}} = 0]$, определяют поверхности с разрешенным вектором рассеяния $\mathbf{Q}$ в пространстве переданных импульсов и переданных энергий (Q_x, Q_y, Q_z) .

Схематический вид решений, заданных уравнениями, образуют две сферы в пространстве (Q_x, Q_y, Q_z) , которые представлены на рис. 1. Если падающие нейтроны поляризованы вдоль магнитного поля ($+\mathbf{P}_0$), то разрешено только рассеяние с выигрышем энергии, а процесс потери энергии запрещен. Переворот поляризации $-\mathbf{P}_0$, напротив, допускает рассеяние с процессом аннигиляции магнонов и запрещает процесс рождения магнонов. Направление намагниченности, указываемое полем $\mathbf{H}$, в данном случае определяет, будут ли нейтроны с $+\mathbf{P}_0$ рассеиваться с выигрышем энергии или с ее потерей. В методе малоуглового рассеяния нейтронов сечение рассеяния интегрируется по энергии (уравнение (20)); поэтому сферы проецируются на плоскость, а детектируемое распределение интенсивности имеет форму окружности некоторого радиуса θ_c (рис. 1). Для обеспечения ненулевого вклада в рассеяние в ферромагнетиках магнитное поле должно быть наклонено относительно направления $\mathbf{k}_i$ [13–15]. Наблюдение этого рассеяния позволяет выявить основные черты спиновых волн в ферромагнетиках. Более того, выражение (20) позволяет однозначно определить жесткость A из измерения угла отсечки θ_c в этих экспериментах.

Пользуясь дисперсионным соотношением, полученным на основе модели случайной анизотропии, рассмотрим чего следует ожидать при исследовании магнонов методом высокоразрешающего (в обратном пространстве) малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов. Удобно ввести безразмерный параметр, связывающий энергию нейтрона и характерную энергию спиновых волн,

$$\theta_0 = \frac{E_i}{Ak_i^2}. \quad (21)$$

Угол отсечки на картах МУРН напрямую связан с (не)возможностью удовлетворения закону сохранения энергии при заданном угле рассеяния $\theta = \sqrt{\theta_x^2 + \theta_y^2}$. Без учета поправок за счет случайной анизотропии спектр имеет вид

$$\varepsilon_{\mathbf{Q}}^{(0)} = g\mu_B H + A Q^2. \quad (22)$$

Закон сохранения энергии $\omega = \varepsilon_{\mathbf{Q}}^{(0)}$ в этом случае приводит к следующему уравнению для безразмерной величины $t = \omega/2E_i$:

$$t^2 - 2\theta_0 t + \theta^2 + \frac{g\mu_B H}{Ak_i^2} = 0, \quad (23)$$

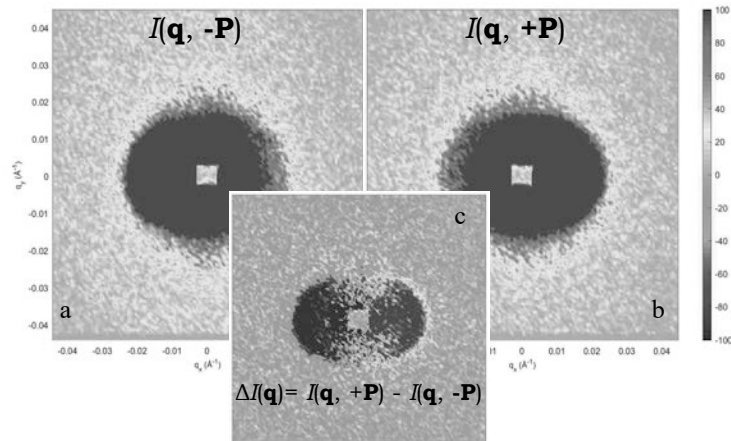


Рис. 2. Карты интенсивности рассеяния нейтронов для поляризаций $I(q, +P_0)$ (a) — справа, $I(q, -P_0)$ (b) — слева, и их разность $\Delta I(q) = I(q, +P_0) - I(q, -P_0)$ (c) - вклад от рассеяния на спиновых волнах — посередине

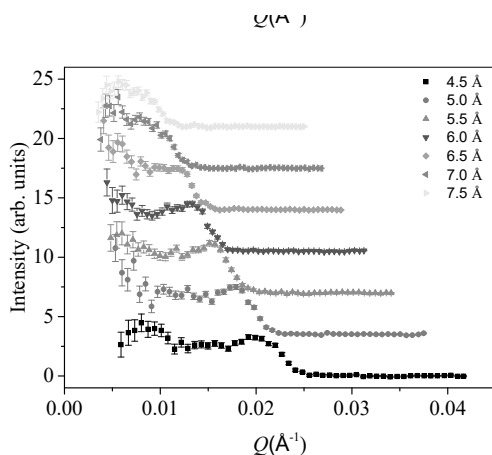


Рис. 3. Азимутально усредненная интенсивность рассеяния нейтронов на спиновых волнах ΔI_a как функция переданного импульса Q при различных значениях длины волны λ в поле $H = 75$ мТл при $T = 300$ К

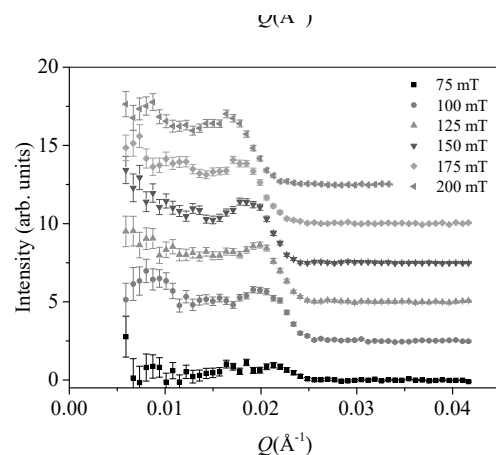


Рис. 4. Азимутально усредненная интенсивность рассеяния нейтронов на спиновых волнах ΔI_a как функция переданного импульса Q при различных магнитных полях H на длине волны $\lambda = 4.5$ Å при $T = 300$ К.

получены в диапазоне температур от 50 К до 300 К с шагом 50 К. Для увеличения сигнала рассеяния измеряли стопку из 40 фольг аморфного материала общей толщиной 1 мм. Внешнее магнитное поле прикладывалось вдоль направления прокатки пластин-образцов. Все измерения проводились на расстоянии образец-детектор 16 м.

На рис. 2 а, b показаны типичные карты МУРН для аморфного ферромагнетика при начальной поляризации, противоположной $-P_0$, и вдоль $+P_0$ магнитного поля. Полученные карты рассеяния для

поляризаций $(+P_0, -P_0)$ вычитались для получения вклада в рассеяние от спиновых волн

$$\Delta I(q) = I(q, +P_0) - I(q, -P_0),$$

как показано на рис. 2 с.

Для определения угла отсечки θ_C интенсивность рассеяния нейтронов усреднялась по азимуту в угловом секторе 20° вдоль оси x как для правой, так и для левой частей карты, как показано на рис. 2 с. Окончательное выражение для выделения асимметричного вклада в рассеяние выглядит следующим

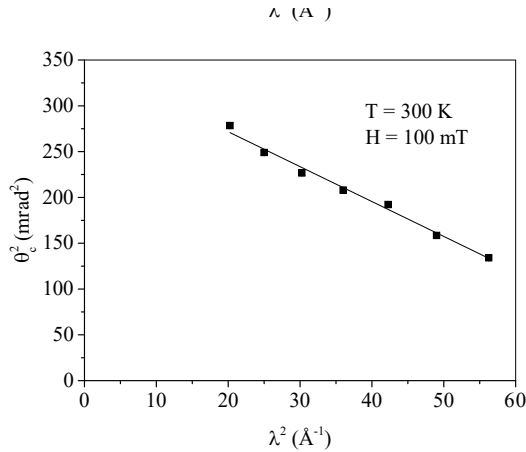


Рис. 5. Зависимость квадрата угла отсечки θ_c^2 от квадрата длины волны нейтрона λ^2 для $T = 300$ К и $H = 75$ мТл.

образом:

$$\Delta I_a = [I(P_0, q_x) - I(-P_0, q_x)] - [I(P_0, -q_x) - I(-P_0, -q_x)].$$

Зависимость интенсивности рассеяния на спиновых волнах ΔI_a от переданного импульса Q для образца $\text{Fe}_{48}\text{Ni}_{34}\text{P}_{18}$ представлены на рис. 3 для различных значений длины волны нейтронов и на рис. 4 для различных значений приложенного внешнего магнитного поля. Эти зависимости представляют собой ступенчатую функцию с резким углом отсечки, которая смещается в сторону малых углов при увеличении длины волны или магнитного поля.

Угол отсечки $\theta_c(H)$ легко получить из анализа зависимости ΔI_a от θ . Ступенчатая функция с характерным обрывом (углом отсечки) интенсивности аппроксимировали функцией вида

$$\Delta I_a(\theta) = \frac{I_0}{1 + \exp((\theta - \theta_c)/\Gamma)}. \quad (28)$$

Положение угла отсечки определялось как середина обрыва функции θ_c . Его ширина Γ связана с затуханием спиновых волн и/или с инструментальным разрешением установки малоуглового рассеяния нейтронов.

Значения квадрата угла отсечки θ_c^2 построены как функция квадрата длины волны λ^2 на рис. 5 для $T = 300$ К и $H = 75$ мТл. Квадрат угла отсечки линейно зависит от λ^2 согласно уравнению (24). Используя уравнение (24), можно определить значение параметра θ_0 (и жесткости спиновой волны A) с высокой точностью $A = 113 \pm 5$ мЭВ $\cdot$ Å².

Квадрат угла отсечки θ_c^2 , построенный как функция магнитного поля H , представлен на рис. 6

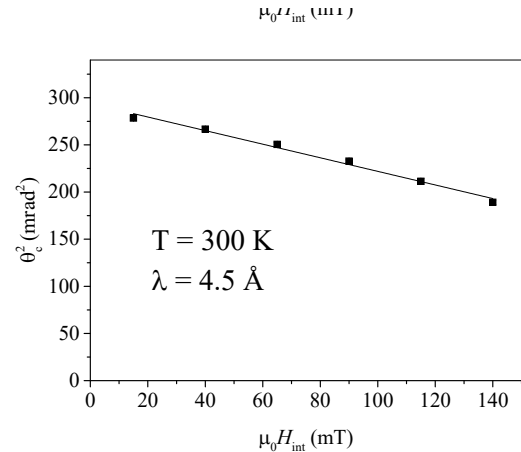


Рис. 6. Зависимость квадрата угла отсечки θ_c^2 от магнитного поля H для $T = 300$ К и $\lambda = 4.5$ Å.

для $T = 300$ К и $\lambda = 4.5$ Å. Как видно из рис. 6, квадрат угла отсечки линейно зависит от поля H согласно уравнению (24). Однако, экстраполяция данных в область $H = 0$ дает значение параметра θ_0 и жесткости спиновой волны $A = 121 \pm 5$ мЭВ $\cdot$ Å².

Оценивая, какое из двух измерений (H -сканирование или λ -сканирование) может вносить большие систематические ошибки, делаем вывод, что именно λ -сканирование дает более точные результаты. H -сканирование необходимо корректировать на величину поля размагничивания, так как приложенное (внешнее) поле отличается от внутреннего поля. Действительно, спин-волновая жесткость, определяемая по λ -скану экстраполяцией линейной зависимости (уравнение (24)) в $\lambda = 0$, зависит только от глобальных констант (таких как постоянная Планка $\hbar$ и масса нейтрона m_n). Более того, делая λ -сканирование, мы не меняем физические условия образца, в отличие от H -сканирования. Изменяется только длина волны нейтрона, но не состояние самого образца. Дополнительно, если выражение для θ_c^2 перенормируется за счет поправки в энергетическую щель, как показано в уравнении (27), то именно λ сканирование по прежнему дает верное значение θ_0^2 , в то время как полевой скан приведет к искаженному этой поправкой значению. Таким образом, мы можем сделать вывод, что жесткость, определенная в λ -зависимости, является корректной [31].

Отметим что приложенное (внешнее) магнитное поле H отличается от внутреннего магнитного поля. Это отражено в данных измерения намагниченности, где образцы, состоящие из 1 пластины, намагничиваются в поле меньшем, чем $H_{s(1)} < 10$ мТл. Иначе обстоит дело с измерениями МУРН, где сиг-

нал от спиновых волн наблюдается только в полях $H_{s(40)} \approx 35$ мТл, так как образец представляет собой стопку из 40 фолг.

Разницу в намагничивающих полях мы объясняем наличием размагничивающего действия этих 40 пластин в стопке образцов, действующих одна на другую. Другими словами, мы не знаем точного значения внутреннего магнитного поля H_{in} , индуцируемого приложенным внешним полем H . Можно грубо оценить его с учетом дополнительного размагничивающего поля, возникающего при сборке из 40 пластин по сравнению с полем насыщения 1 пластины. как

$$H_{in} \approx H - (H_{s(40)} - H_{s(1)}).$$

Здесь внутреннее поле H_{in} оценивается в области полей, где намагненность уже достигла насыщения $H > H_s$. Размагничивающее поле в этом диапазоне остается постоянным, так как зависит от намагненности, которая уже достигла насыщения и слабо меняется с полем. Поэтому внутреннее поле отличается от внешнего на приблизительно постоянную величину в этом диапазоне полей, которую можно грубо оценить как $(H_{s(40)} - H_{s(1)})$.

Теперь возьмем значение жесткости A , полученное из зависимости от длины волны, подставим его в уравнение (27) для полевой зависимости и из этого выражения получим полную щель

$$E_g = \theta_0^2 - \tilde{\theta}_C^2(H) = \frac{\Delta(H_{in})}{\tilde{A}k_i^2} - \frac{4B}{\tilde{A}k_i^2} \frac{k_i}{k_0} \sqrt{\theta_C^2(H_{in}) + \theta_0^2}, \quad (29)$$

и добавку к щели

$$\Delta = \theta_0^2 - \tilde{\theta}_C^2(H) - \frac{\Delta(H_{in})}{\tilde{A}k_i^2} = \frac{4B}{\tilde{A}k_i^2} \frac{k_i}{k_0} \sqrt{\theta_C^2(H_{in}) + \theta_0^2}, \quad (30)$$

На рис. 7 представлена зависимость полной щели E_g и добавочной щели Δ от внутреннего магнитного поля при $T = 300$ К. На рис. 7 видно, что внутренняя щель Δ немного увеличивается с полем, начинающимся с порогового значения Δ_0 при нулевом поле. Небольшой рост Δ с полем может быть артефактом наших оценок внутреннего магнитного поля H_{int} . Если нет, то это может быть связано с реальной природой неполевой щели в аморфном ферромагнетике. Во всяком случае, значение добавки к щели Δ при малых или нулевых полях лежит далеко за пределами погрешности измерения.

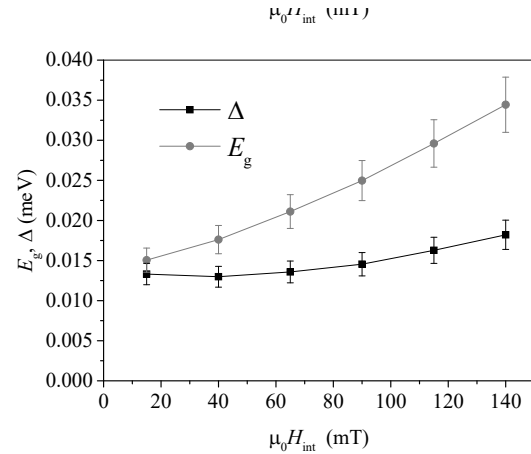


Рис. 7. Зависимость щели Δ от внутреннего поля H_{in} — черные квадраты — и полной щели E_g — красные квадраты, полученная из полевого скана со значением жесткости $A = 113$ мэВ $\cdot \text{\AA}^2$.

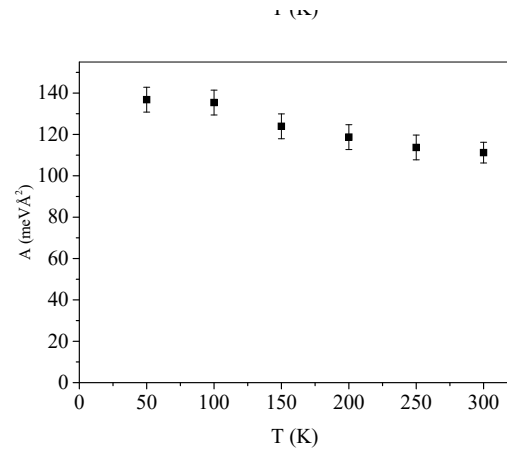


Рис. 8. Зависимость жесткости спиновых волн A в зависимости от температуры T

5. ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ДИСПЕРСИОННОГО СООТНОШЕНИЯ С ТЕМПЕРАТУРОЙ

Цикл измерений параметров дисперсионного соотношения, состоящий из сканов по длине волны нейтрона λ и по магнитному полю H , был выполнен в широком диапазоне температур от 50 К до 300 К с шагом в 50 К. Из λ -скана получали зависимость квадрата угла отсечки θ_C^2 от квадрата длины волны λ^2 . Экспериментальные данные были аппроксимированы линейной зависимостью, в которой ее интерполяция в $\lambda^2 \rightarrow 0$ дает параметр θ_0 из уравнения (24), из которого однозначно находим жесткость спиновых волн A при различных температурах.

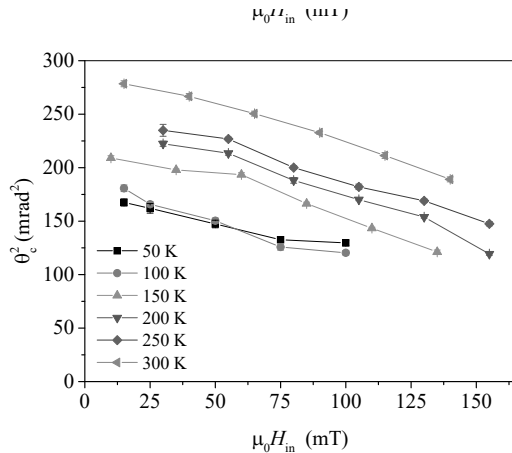


Рис. 9. Зависимость квадрата угла отсечки θ_c^2 от магнитного поля H_{in} для $\lambda = 4.5 \text{ \AA}$ при $T = 50, 100, 150, 200, 250, 300 \text{ K}$

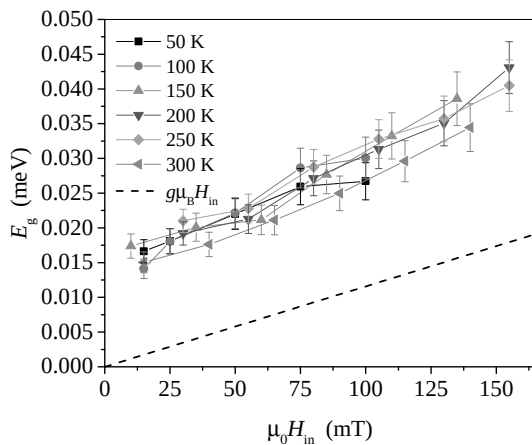


Рис. 10. Зависимость полной щели E_g от внутреннего магнитного поля H_{in} при $T = 50, 100, 150, 200, 250, 300 \text{ K}$

Жесткость спиновых волн A в зависимости от температуры представлена на рис. 8. Она демонстрирует слабую тенденцию к уменьшению с ростом температуры.

Из H -скана получали зависимости квадрата угла отсечки θ_c^2 от внутреннего магнитного поля H_{in} , показанные на рис. 9 для температур $T = 50, 100, 150, 200, 250, 300 \text{ K}$. Эти данные были использованы для вычисления полной щели E_g (уравнение (29)) и добавочной щели Δ (уравнение (30)). На рис. 10 представлены зависимости полной щели E_g от внутреннего магнитного поля H_{in} при $T = 50, 100, 150, 200, 250, 300 \text{ K}$. Интересно отметить, что при всех температурах зависимость $E_g(H_{in})$ уверенно демонстрирует линейный рост с полем,

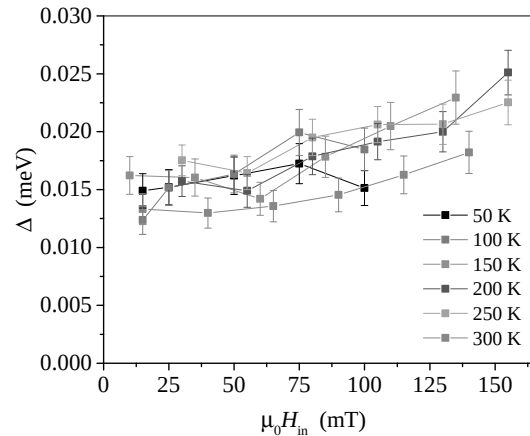


Рис. 11. Зависимость добавочной щели Δ от внутреннего магнитного поля H_{in} при $T = 50, 100, 150, 200, 250, 300 \text{ K}$

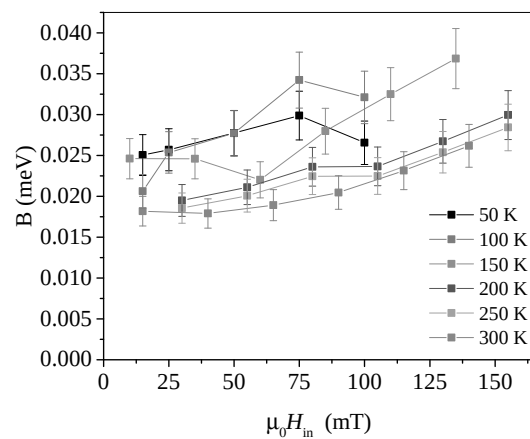


Рис. 12. Зависимость константы случайной анизотропии B от внутреннего магнитного поля H_{in} при $T = 50, 100, 150, 200, 250, 300 \text{ K}$

при этом показывая ненулевое (положительное) пороговое значение E_g при $H_{in} = 0$. Величины $E_g(H_{in})$ для разных температур практически совпадают в пределах экспериментальных ошибок.

На рис. 11 представлены зависимости добавочной щели Δ (уравнение (30)) от внутреннего магнитного поля H_{in} при $T = 50, 100, 150, 200, 250, 300 \text{ K}$. На рис. 12 видно, что при всех температурах внутренняя щель Δ оказывается константой с пороговым значением $\Delta_0 = 0.015 \pm 0.002 \text{ мэВ}$ в малых полях $H < 100 \text{ мТл}$ а затем, возможно, слабо растет в полях $H > 100 \text{ мТл}$.

Значение добавочной щели легко может быть пересчитана в величину B , связанную с константой

случайной анизотропии, используя уравнение (30). На рис. 12 представлены зависимости величины B от внутреннего магнитного поля H_{in} при $T = 50, 100, 150, 200, 250, 300$ К. Оказывается, что $B \sim 0.025\text{--}0.030$ мЭВ при низких температурах 50 К и 100 К. Величина B несколько понижается с ростом температуры, что и неудивительно, поскольку согласно уравнению (15) она прямо пропорциональна M^2 и обратно пропорциональна жесткости спиновых волн A .

Таким образом, эксперименты по измерению константы спиновой жесткости в образце аморфного ферромагнетика $\text{Fe}_{48}\text{Ni}_{34}\text{P}_{18}$ показали, что жесткость A равна 140 ± 5 мЭВ $\cdot \text{\AA}^2$ при низких температурах и слабо убывает до значения $A = 110 \pm 5$ мЭВ $\cdot \text{\AA}^2$ в диапазоне температур 0–300 К. При этом, для всех температур и всех полей обнаружена внутренняя энергетическая щель в спектре спиновых волн $\Delta \simeq 0.015 \pm 0.002$ мЭВ, которая обусловлена явлением случайной анизотропии в аморфных ферромагнетиках. Однако, истинная природа обнаружения энергетической щели в спектре магнонов методами нейтронного рассеяния состоит в по-настоящему сложной модификации дисперсионного соотношения под влиянием случайной анизотропии (уравнение (13)).

В приближении умеренного поля $H_s < H < H_{ex}$, т.е. в режиме ферромагнетика с блуждающими осями анизотропии, и в малоугловом приближении $k_\alpha \ll k \ll k_0$, то есть на масштабах больших размера нанокристаллита аморфного вещества R_0 , но меньших размера ферромагнитной корреляции R_α , поправка в дисперсионное соотношение дается выражением (16). То есть поправки к энергетической щели, вообще говоря, нет, а перенормируется жесткость спиновых волн и в спектре появляется линейная по импульсу добавка. Перенормировкой жесткости спиновых волн можно пренебречь, поскольку она составляет доли процента от величины измеренной жесткости. Но линейная по импульсу добавка эффективно проявляет себя как «щель в спектре магнонов, несвязанная с внешним магнитным полем», как показано в уравнении (27).

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Во-первых, в работе теоретически показана необходимость учета сложной, обусловленной случайной анизотропией, модификации квадратичного закона дисперсии спиновых волн в аморфных ферромагнетиках. Во-вторых, продемонстрирована возможность

учета этой модификации в виде линейной добавки в спектре, которая в экспериментах по нейтронному рассеянию может быть учтена как эффективная энергетическая щель в спектре спиновых волн. В-третьих, обнаружена такая внутренняя щель в спектре спиновых волн аморфного ферромагнетика $\text{Fe}_{48}\text{Ni}_{34}\text{P}_{18}$ в широком диапазоне температур от 50 до 300 К и в диапазоне полей от 10 до 170 мТл. Величина щели равна $\Delta = 0.015 \pm 0.002$ мЭВ, что соответствует величине $B = 0.020\text{--}0.025$ мЭВ, связанной с константой случайной анизотропии.

Благодарности. Выражаем особую благодарность Андре Хайнеманну за помощь в проведении эксперимента по малоугловому рассеянию нейтронов на установке SANS-1 и плодотворное обсуждение.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения № 075-15-2022-830 от 27 мая 2022 г. (продолжение Соглашения № 075-15-2021-1358 от 12 октября 2021 г.). Вклад в работу Утесова О.И. выполнен при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-22-00028).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Игнатченко, Р.С. Исаков, *Спиновые волны в случайно-неоднородной анизотропной среде*, ЖЭТФ **72**, 1005 (1977).
2. В. А. Игнатченко, Р.С. Исаков, *Спиновые волны в аморфных и мелкодисперсных ферромагнетиках с учетом диполь-дипольного взаимодействия*, ЖЭТФ **74**, 1386 (1978).
3. Р. С. Исаков, С. В. Комогорцев, А. Д. Балаев, Л. А. Чеканова, Письма в ЖЭТФ, **72**, 440 (2000).
4. Р. С. Исаков, С. В. Комогорцев, Ж. М. Мороз, Е. Е. Шалыгина, Письма в ЖЭТФ, **72**, 872 (2000).
5. Р. С. Исаков, В. А. Игнатченко, С. В. Комогорцев, А. Д. Балаев, Письма в ЖЭТФ, **78**, 1142 (2003).
6. Р. С. Исаков, С. В. Комогорцев, А. Д. Балаев, А. В. Окотруб, А. Г. Кудашов, В. Л. Кузнецов, Ю. В. Бутенко, Письма в ЖЭТФ **78**, 271 (2003).
7. Р. С. Исаков, С. В. Комогорцев, Б. А. Денисова, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, Письма в ЖЭТФ, **86** 534 (2007).

8. С. В. Комогорцев, Р. С. Исхаков, В. А. Фельк, ЖЭТФ, **155**, 886 (2019).
9. J. A. Fernandez-Baca, J. W. Lynn, J. J. Rhyne and G. E. Fish, Phys.Rev. B **36** 8497 (1987).
10. J. A. Fernandez-Baca, J. J. Rhyne and G. E. Fish, J. Magn. Magn. Mat. **54-57** 289 (1986).
11. J. A. Fernandez-Baca, J. W. Lynn, J. J. Rhyne and G. E. Fish, J. Appl. Phys. **61** 3406 (1987).
12. J. A. Fernandez-Baca, J. W. Lynn, J. J. Rhyne and G. E. Fish, J. Appl. Phys. **63** 3749 (1988).
13. А. И. Окорочков, В. В. Рунов, Б. П. Топерверг, А. Д. Третьяков, Е. И. Мальцев, И. М. Пузей, В. Е. Михайлова, Письма в ЖЭТФ, **43**, 390 (1986).
14. V. Deriglazov, A. Okorokov, V. Runov, B. Toperverg, R. Kampmann, H. Eckerlebe, W. Schmidt, and W. Lobner, Physica B **181-182**, 262 (1992).
15. B.P. Toperverg, V.V. Deriglazov, and V.E. Mikhailova, Physica B **183** 326 (1993).
16. С. В. Григорьев, К. А. Пшеничный, И. А. Барабан, В. В. Родионова, К. А. Чичай, А. Хайнеманн, Измерение жесткости спиновых волн в аморфных ферромагнитных микропроводах методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов, Письма в ЖЭТФ **110**, 800 (2019).
17. S. V. Grigoriev, A. S. Sukhanov, E. V. Altynbaev, S.-A. Siegfried, A. Heinemann, P. Kizhe, and S. V. Maleyev, Phys.Rev. B **92**, 220415(R) (2015).
18. S.V. Grigoriev, E.V. Altynbaev, S.-A. Siegfried, K.A. Pschenichnyi, D. Menzel, A. Heinemann, and G. Chaboussant, Phys. Rev. B **97**, 024409 (2018).
19. С. В. Григорьев, К. А. Пшеничный, Е. В. Алтынбаев, С.-А. Зигфрид, А. Хайнеманн, Д. Хоннекер, Д. Мензель, Об измерении спин-волновой жесткости в гелимагнетике $Fe_{0.75}Co_{0.25}Si$ методом малоуглового рассеяния нейтронов, Письма в ЖЭТФ **107**, 673 (2018).
20. S. V. Grigoriev, K. A. Pschenichnyi, E. V. Altynbaev, S.-A. Siegfried, A. Heinemann, D. Honnecker, and D. Menzel, Phys. Rev. B **100**, 094409 (2019).
21. S. V. Grigoriev, K. A. Pschenichnyi, E. V. Altynbaev, A. Heinemann, and A. Magrez, Phys.Rev. B **99**, 054427 (2019) .
22. S.V. Maleyev, Physica B **297**, 67 (2001).
23. S.V. Maleyev, Physics-Uspekhi **45**, 569 (2002).
24. S.V. Maleyev, Physica B **345**, 119 (2004) .
25. E. Callen, Y. J. Liu, J. R. Cullen, Phys. Rev. B **16**, 263 (1977).
26. R. Alben, J. J. Becker, M. C. Chi, J. Appl. Phys. **49**, 1653 (1978).
27. E. M. Chudnovsky, W. M. Saslow, and R. A. Serota, Phys. Rev. B **33** 251 (1986).
28. Y. Imry, S.-K. Ma. Phys. Rev. Lett. **35**, 1399 (1975).
29. С. В. Григорьев, Е. В. Алтынбаев, Н. Еckerlebe, А. И. Окорочков, Изучение спиновой динамики в ферромагнетике $Fe_{65}Ni_{35}$ методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **10** 71 (2014).
30. S. Muhlbauer, A. Heinemann, A. Wilhelm, L. Karge, A. Ostermann, I. Defendi, A. Schreyer, W. Petry, R. Gilles, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **832**, 297 (2016).
31. L.A. Azarova, K.A. Pshenichniy, S.V. Grigoriev, Measurement of the spin-wave stiffness and energy gap in the magnon spectrum of amorphous ferromagnets by small-angle scattering of polarized neutrons, J. Appl. Cryst. **56**, 36 (2023).

АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЙ ЭКСИТОННЫЙ ДИЭЛЕКТРИК

В. В. Вальков*

*^a Институт физики им. Л. В. Киренского ФИЦ КНЦ
Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 5 апреля 2023 г.,
после переработки 25 апреля 2023 г.
Принята к публикации 29 апреля 2023 г.

Для оксидов иридия при учете сильных электронных корреляций (СЭК) и спин-орбитального взаимодействия получен эффективный двухзонный гамильтониан. Внутриаомные электронные корреляции в ионах иридия индуцируют формирование фермионов Хаббарда (ФХ), заполняющих состояния валентной зоны. Другое следствие СЭК связано с возникновением по механизму Андерсона обменного взаимодействия антиферромагнитного (АФМ) типа между ФХ. В результате в системе устанавливается дальний АФМ порядок, а в условиях перекрытия зон межузельное кулоновское взаимодействие индуцирует фазовый переход в состояние экситонного диэлектрика (ЭД) с дальним АФМ порядком. Система интегральных уравнений самосогласования, решение которой определяет компоненты экситонного параметра порядка $\Delta_{ij}(k)$, намагниченность подрешетки M , концентрацию фермионов Хаббарда n_d и химпотенциал μ , получена при использовании атомного представления, метода двухвременных температурных функций Грина и техники проецирования Цванцига–Мори. Проведена симметричная классификация фаз АФМ ЭД и показано, что в приближении ближайших соседей состояние с s -типом симметрии $\Delta_{ij}(k)$ соответствует основному состоянию, тогда как фазы с d - и p -типом симметрии являются метастабильными.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой

DOI: 10.31857/S0044451023100073
EDN: XKMALP

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение материалов, в которых при понижении температуры происходит фазовый переход (ФП) в состояние с дальним антиферромагнитным порядком [1], привело к постановке ряда принципиальных задач, связанных с проявлением квантовых эффектов на макроскопическом уровне. Прежде всего это относится к проблеме основного состояния подсистемы спинов с АФМ упорядочением, к изучению влияния квантовых флуктуаций на установление равновесного значения намагниченности подрешетки [2], а также к исследованию поведения АФМ материалов в магнитном поле [3–5].

Проявление квантовой природы магнитного упорядочения значительно возрастает в материалах пониженной размерности [6], а также в соединениях

с треугольной решеткой магнитоактивных ионов. В этом случае из-за фрустрированных связей значительно возрастает влияние квантовых флуктуаций [7, 8], обуславливающих качественно новые особенности свойств антиферромагнетиков.

Наряду с изучением обычных диэлектриков с АФМ упорядочением с середины шестидесятых годов прошлого века тестировалась возможность реализации такого же магнитного порядка в материалах, в которых диэлектрическое состояние индуцировалось из полуметаллического по экситонному механизму электрон-дырочного спаривания.

Следует отметить, что спин-синглетный механизм электрон-дырочной связи, предложенный в работах [9–11], индуцировал фазу экситонного диэлектрика (ЭД) без магнитного порядка. Для реализации этого механизма должны были выполняться условия, связанные с топологическими особенностями изоэнергетических поверхностей электронов и дырок. Это ограничивало класс материалов, в которых фаза ЭД могла существовать и надежно идентифицироваться. Тем не менее, в последнее

* E-mail: vvv@iph.krasn.ru

время появились соединения, например Ta_2NiSe_5 , в которых экспериментальные данные по оптическим и тепловым свойствам [12] указывают на реализацию спин-синглетной фазы ЭД.

Один из возможных сценариев возникновения ЭД с дальним магнитным порядком основывался на спин-триплетном электрон-дырочном спаривании, сопровождающимся возникновением волны спиновой плотности (ВСП). Подробное изложение этого интересного вопроса содержится в обзоре [13].

Сообщение [14] об обнаружении в $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ признаков формирования АФМ порядка по экситонному механизму стимулировало проведение исследований, направленных на изучение условий реализации фазы антиферромагнитного экситонного диэлектрика (АФМ ЭД).

$\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ относится к классу оксидов иридия, характеризующему общей формулой $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ с $n = 1, 2, \dots$. Эти соединения представляют значительный интерес, поскольку их физические свойства формируются при одновременном влиянии кристаллического поля, значительного спин-орбитального взаимодействия (СОВ) и сильных хаббардовских корреляций.

Вследствие большой пространственной протяженности $5d$ электронных состояний, формирующих терм иона иридия, его октаэдрическое окружение кислородными ионами приводит к настолько сильному понижению энергии отщепленного t_{2g} состояния, что она может стать соизмеримой с наибольшей энергией заполненных кислородных орбиталей. Это обеспечивает возможность перекрытия энергетических зон и создает благоприятные условия для реализации ЭД.

Известно, что СОВ может играть существенную роль в формировании нетривиальных свойств электронной энергетической структуры. В качестве примеров отметим топологические изоляторы [15, 16], квантовые спиновые жидкости [17], а также экситонные диэлектрики с $s + d$ -типом симметрии параметра порядка [18]. Особенность последнего случая определяется тем, что несмотря на тривиальность топологии энергетической структуры фермиевских состояний, в таких диэлектриках реализуются крайевые состояния.

В соединениях $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ сильное СОВ, модифицируя одноионный электронный базис состояний ионов иридия, приводит к образованию нижнего полностью занятого квартета и отщепленного, наполовину заполненного дублета с $J_{eff} = 1/2$ [19]. В результате состояния квартета перестают сказываться на характеристиках системы, а актуальными оста-

ются лишь состояния дублета. Это приводит к значительному упрощению модели электронной структуры обсуждаемых материалов из-за уменьшения размерности базиса гильбертова пространства.

Важно, что такая редукция сопровождается уменьшением ширины эффективной зоны [20], приводя к относительному увеличению параметра внутриатомного хаббардовского отталкивания. Эти факторы обеспечивают режим, когда одновременно проявляются эффекты СОВ и СЭК [21, 22].

Приведенные факторы позволяют сформулировать минимальную двухзонную модель электронной энергетической структуры оксида иридия. В ней СЭК индуцируют обменное взаимодействие антиферромагнитного типа и обеспечивают возможность реализации фазы антиферромагнитного экситонного диэлектрика. Такая модель позволяет рассмотреть принципиальные характеристики основного состояния электронной подсистемы $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ в фазе АФМ ЭД и вычислить спектр элементарных возбуждений.

Статья построена следующим образом. В разд. 2 обосновывается возможность описания принципиальных особенностей формирования фазы АФМ ЭД в оксидах иридия в рамках минимальной двухзонной модели. В разд. 3 реализован переход к атомному представлению и эффективному гамильтониану, позволяющему учесть сильные электронные корреляции и записать обменное взаимодействие АФМ типа в подсистеме фермионов Хаббарда. Раздел 4 посвящен получению выражения для намагниченности подрешетки при учете вкладов, связанных с движением фермионов Хаббарда по решетке. В разд. 5 представлены уравнения для фермиевских функций Грина (ФГ) и введены компоненты экситонного параметра порядка (ЭПП). Вывод уравнений самосогласования для этих компонент приведен в разд. 6. В разд. 7 изложены результаты симметричной классификации решений системы интегральных уравнений самосогласования, позволяющие перейти от интегральных уравнений к трансцендентным для амплитуд ЭПП. В разд. 8 рассмотрено решение с s -типом симметрии параметра порядка, соответствующее основному состоянию системы, и проанализированы особенности спектра фермиевских возбуждений в фазе АФМ ЭД. Здесь же приводятся квазиимпульсные зависимости весовых вкладов в спектральную интенсивность фермиевской ФГ, позволяющие понять особенности формирования компонент ЭПП, которые приводят к возникновению диэлектрической щели с переходом системы в состояние АФМ ЭД. В разд. 9 резюмиро-

ваны итоги проведенных исследований.

2. ДВУХЗОННАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ФЕРМИОНОВ

При рассмотрении структуры энергетического спектра фермиевских состояний и изучении возможности формирования состояния экситонного диэлектрика с дальним магнитным порядком удобно перейти к дырочному описанию, аналогично тому, как это принято в модели Эмери [23], используемой в теории купратных сверхпроводников. Учитывая отмеченные выше особенности $5d$ состояний четырехвалентных ионов иридия, находящихся в октаэдрическом окружении ионов кислорода, запишем в дырочном представлении минимальную модель $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ в следующем виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_d + \hat{H}_a + \hat{V}, \quad (1)$$

где оператор

$$\hat{H}_d = \sum_f [\xi_d \hat{n}_f + U \hat{n}_{f\uparrow} \hat{n}_{f\downarrow}] + \sum_{ff'\sigma} t_{ff'} d_{f\sigma}^+ d_{f'\sigma} \quad (2)$$

описывает подсистему дырок, занимающих состояния на ионах иридия. Суммирование по индексам f проводится по тем узлам решетки, в которых находятся эти ионы. Фермиевские операторы $d_{f\sigma}^+$ ($d_{f\sigma}$) отражают процессы рождения (уничтожения) дырок на узлах f с проекцией спина $\sigma = \pm 1/2$, $\hat{n}_{f\sigma} = d_{f\sigma}^+ d_{f\sigma}$ — оператор числа дырок на узле f с проекцией спина σ . Величина $\xi_d = \varepsilon_d - \mu$ обозначает отсчитанную от химпотенциала μ энергию дырки на ионе иридия. Затравочная энергия такой дырки обозначена через ε_d , U — величина хаббардовского отталкивания, $t_{ff'}$ — интеграл перескока дырки между ионами иридия, находящихся на узлах f и f' . Нетрудно видеть, что оператор $\hat{H}_d$ является гамильтонианом модели Хаббарда [24]. Соответственно этому, особенности фермиевских состояний этой подсистемы будут такими же, как и для модели Хаббарда.

Второе слагаемое гамильтониана (1)

$$\hat{H}_a = \sum_{k\sigma} (\varepsilon_k - \mu) a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \quad (3)$$

учитывает возможность заполнения дырками подсистемы состояний, возникших в результате коллективизации орбиталей ионов кислорода. Каждому такому состоянию, характеризующему квазиимпульсом k и проекцией спина σ , соответствует энергия

ε_k . Оператор $a_{k\sigma}^+$ ($a_{k\sigma}$), действуя на вектор состояния, приводит к рождению (уничтожению) дырки с квазиимпульсом k и проекцией спина σ .

Межузельное кулоновское взаимодействие дырок учитывается третьим слагаемым

$$\hat{V} = \sum_{f\delta} V \hat{n}_f \hat{n}_{f+\delta}, \quad (4)$$

в котором операторы числа дырок

$$\hat{n}_f = \sum_{\sigma} d_{f\sigma}^+ d_{f\sigma}, \quad \hat{n}_{f+\delta} = \sum_{\sigma} a_{f+\delta,\sigma}^+ a_{f+\delta,\sigma} \quad (5)$$

относятся к узлам ионов иридия и кислорода соответственно. Операторы $a_{f+\delta,\sigma}$ связаны с операторами $a_{k\sigma}$ обычным преобразованием Фурье. Вектор δ соединяет узел, где находится ион иридия с узлом, в котором находится ближайший ион кислорода. V — параметр, определяющий энергию межузельного кулоновского отталкивания дырок, находящихся на таких ионах.

Учитывая экспериментальные данные о реализации в $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ при низких температурах антиферромагнитного упорядочения, а также вывод работы [20] по относительному уменьшению интенсивности перескоков фермионов между ионами иридия под влиянием СОВ, в дальнейшем будем рассматривать минимальную модель в режиме сильных корреляций, когда $U \gg |t_{ff'}|$.

Как известно, в этом случае использование операторов $d_{f\sigma}$ становится неэффективным, поскольку необходимо строго учитывать сильное взаимодействие, операторная структура которого отражается произведением четырех операторов. Эта трудность преодолевается переходом к атомному представлению, в котором оператор хаббардовского отталкивания фермионов на одном узле приобретает диагональный вид. При этом оператор перескоков выступает в роли оператора взаимодействия.

3. ЭФФЕКТИВНЫЙ ГАМИЛЬТОНИАН МИНИМАЛЬНОЙ МОДЕЛИ В РЕЖИМЕ СИЛЬНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ

Переходя к атомному представлению для подсистемы дырок ионов иридия, заметим, что в рассматриваемом случае число таких дырок в расчете на один ион иридия не превышает единицу. Поскольку оператор $\hat{H}_d$ соответствует гамильтониану Хаббарда, то можно воспользоваться хорошо известным утверждением о том, что в сильно коррелированном режиме модели Хаббарда соответствует t – J –модель

[25–27], в которой фермиевские состояния описываются нижней хаббардовской подзоной.

Эффективный гамильтониан полученный, по операторной форме теории возмущений [28, 30], записывается в виде

$$H_{eff} = H_0 + \hat{T} + \hat{J} + \hat{V}, \quad (6)$$

где оператор

$$H_0 = \sum_{f\sigma} (\varepsilon_d - \mu) X_f^{\sigma\sigma} + \sum_{k\sigma} (\varepsilon_{ak} - \mu) a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \quad (7)$$

описывает невзаимодействующие фермионы Хаббарда и отмеченные выше коллективизированные фермионы, способные распространяться по состояниям ионов кислорода.

Здесь и в дальнейшем используются операторы Хаббарда [31]:

$$X_f^{\sigma\sigma}, \quad X_f^{0\sigma}, \quad X_f^{\sigma\bar{\sigma}}, \quad X_f^{\bar{\sigma}\bar{\sigma}}, \quad \bar{\sigma} = -\sigma, \quad (8)$$

действующие в гильбертовом подпространстве состояний узла с номером f . Недиagonalный оператор фермиевского типа $X_f^{0\sigma}$ описывает переход иона в узле f из однодырочного состояния с проекцией спина σ в состояние без дырки. Обратный процесс описывается эрмитово сопряженным оператором $X_f^{\sigma 0}$.

Диагональный оператор Хаббарда $X_f^{\sigma\sigma}$ осуществляет проецирование на однодырочное состояние с проекцией спина σ в узле f , а X_f^{00} проецирует на состояние без дырки в том же узле. Для этих операторов выполняется условие полноты $X_f^{\sigma\sigma} + X_f^{\bar{\sigma}\bar{\sigma}} + X_f^{00} = 1$.

Оператор

$$\hat{T} = \sum_{ff'\sigma} t_{ff'} X_f^{\sigma 0} X_{f'}^{0\sigma} \quad (9)$$

соответствует учету процессов перескоков хаббардовских фермионов между ионами иридия. Заметим, что из-за сложных соотношений антикоммутирования между операторами Хаббарда в подсистеме фермионов, занимающих электронные состояния на ионах иридия, реализуется кинематическое взаимодействие [32–34].

Возникающее во втором порядке по параметру малости $t_{ff'}/U$ дополнительное взаимодействие между фермионами Хаббарда, находящимися на разных ионах иридия, описывается оператором

$$\hat{J} = \frac{1}{2} \sum_{ff'\sigma} J_{ff'} \left(\vec{S}_f \vec{S}_{f'} - \frac{1}{4} \hat{n}_f \hat{n}_{f'} \right), \quad (10)$$

где величина обменного взаимодействия определяется обычным выражением

$$J_{ff'} = 2 \frac{|t_{ff'}|^2}{U}.$$

Оператор $\hat{J}$, как нетрудно видеть из его структуры, будет инициировать переход системы в фазу с дальним АФМ упорядочением.

Слагаемое эффективного гамильтониана $\hat{V}$ определяется тем же выражением (4), с той лишь разницей, что оператор числа фермионов на ионе иридия в атомном представлении имеет иной вид

$$\hat{n}_f = \sum_{\sigma} X_f^{\sigma\sigma}. \quad (11)$$

4. КВАЗИСПИНОВЫЕ ФУНКЦИИ ГРИНА, СПЕКТР МАГНОНОВ И НАМАГНИЧЕННОСТЬ ПОДРЕШЕТКИ

Одна из особенностей рассматриваемой модели связана с тем, что обменное взаимодействие реализуется в подсистеме сильно коррелированных фермионов Хаббарда, которые участвуют как в переносе заряда, так и в динамике спиновой подсистемы. Из-за этой внутренней связи зарядовых и спиновых степеней свободы следует ожидать, что на характеристики магнитной подсистемы, например, намагниченности подрешетки, будут влиять детали электронной структуры двух зон. При этом будет и обратный эффект, обусловленный влиянием АФМ упорядочения на спектр фермиевских возбуждений. Сказанное означает, что решение задачи о намагниченности подрешетки должно выполняться одновременно с нахождением характеристик фермиевской подсистемы. Соответствующие уравнения будут рассмотрены в следующем параграфе.

Прежде чем переходить к непосредственному выводу уравнения для намагниченности подрешетки, входящего в полную систему интегральных уравнений самосогласования, заметим что спиновая динамика определяется в основном низкоэнергетическими возбуждениями, каковыми являются антиферромагнитные магноны. Соответственно этому, для описания магнитной подсистемы необходимо использовать операторы Хаббарда, соответствующие спиновым степеням свободы.

Для вычисления спектра магнитных возбуждений и намагниченности подрешетки в АФМ фазе воспользуемся методом двухвременных температурных функций Грина [28–30]. В качестве динамических переменных в этих ФГ выступают операторы

Хаббарда, соответствующие одноионным переходам без изменения числа фермионов, но с изменением спинового состояния. Эта специфика проявляется как в кинематических соотношениях при получении уравнений движения для ФГ, так и в динамике.

С учетом сказанного, изучение динамических, спектральных и термодинамических характеристик подсистемы спиновых степеней свободы экситонного антиферромагнетика проведем с помощью квазиспиновых ФГ, которые в квазиимпульсном представлении записываются в виде

$$\begin{aligned} G_{11}(k, \omega) &= \langle\langle S_k^+ | S_k^- \rangle\rangle, \\ G_{21}(k, \omega) &= \langle\langle S_{k-Q}^+ | S_k^- \rangle\rangle. \end{aligned} \quad (12)$$

Оператор S_k^+ связан с операторами Хаббарда $X_f^{\uparrow\downarrow}$ посредством преобразования Фурье

$$S_k^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_f \exp(-ikf) X_f^{\uparrow\downarrow}. \quad (13)$$

При этом $S_k^- = (S_k^+)^+$.

Оператор $X_f^{\uparrow\downarrow}$, действуя на состояние в узле с номером f и проекцией спина $-1/2$, переводит его в состояние с проекцией спина $+1/2$.

Уравнения движения для введенных ФГ, полученные при использовании техники проецирования Цванцига–Мори [35, 36], могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} (\omega - \Sigma_{11}^{(M)}(k)) G_{11}(k, \omega) &= \Sigma_{12}^{(M)}(k) G_{21}(k, \omega), \\ (\omega - \Sigma_{22}^{(M)}(k)) G_{21}(k, \omega) &= 4M^2 + \\ &+ \Sigma_{21}^{(M)}(k) G_{11}(k, \omega), \end{aligned} \quad (14)$$

где использование индекса M у компонент массового оператора $\Sigma_{11}^{(M)}(k)$ обусловлено необходимостью отличить их от компонент массового оператора для применяемых в дальнейшем фермионных ФГ. Вычисление этих компонент приводит к выражениям

$$\begin{aligned} \Sigma_{11}^{(M)}(k) &= \Sigma_{11}^T(k), \\ \Sigma_{22}^{(M)}(k) &= \Sigma_{22}^T(k), \\ \Sigma_{12}^{(M)}(k) &= 2M(J_{k-Q} - J_Q) + \Sigma_{12}^T(k), \\ \Sigma_{21}^{(M)}(k) &= 2M(J_k - J_Q) + \Sigma_{21}^T(k), \end{aligned} \quad (15)$$

в которых $\Sigma_{ij}^T(k)$ определяются вкладами, связанными с перескоками фермионов Хаббарда по узлам

решетки

$$\begin{aligned} \Sigma_{11}^T(k) &= \frac{1}{2MN} \times \\ &\times \sum_q [t_{k+q-Q} - t_{q-Q} - t_{k-q} + t_q] L_q(Q), \\ \Sigma_{22}^T(k) &= \frac{1}{2MN} \times \\ &\times \sum_q [t_{k+q} + t_q - t_{k-q-Q} - t_{q+Q}] L_q(-Q), \\ \Sigma_{12}^T(k) &= \frac{1}{2MN} \times \\ &\times \sum_q (t_{k+q} + t_{k-q} - 2t_q) \langle N_q \rangle, \\ \Sigma_{21}^T(k) &= \frac{1}{2MN} \times \\ &\times \sum_q (t_{k-Q+q} + t_{k-Q-q} - 2t_q) \langle N_q \rangle. \end{aligned} \quad (16)$$

Термодинамические средние, входящие в эти формулы, имеют вид

$$\begin{aligned} L_q(Q) &= \langle X_{q+Q, \uparrow}^+ X_{q, \uparrow} \rangle, \\ N_q &= \langle X_{q, \uparrow}^+ X_{q, \uparrow} \rangle. \end{aligned} \quad (17)$$

Из системы (14) получаем искомые ФГ:

$$G_{11}(k, \omega) = \frac{2M \Sigma_{12}^{(M)}(k)}{\det(k, \omega)}, \quad (18)$$

$$G_{12}(k, \omega) = \frac{2M [2M\omega - \Sigma_{11}^{(M)}(k)]}{\det(k, \omega)}, \quad (19)$$

где

$$\det(k, \omega) = [\omega - \Sigma_{11}^{(M)}] [\omega - \Sigma_{22}^{(M)}] - \Sigma_{12}^{(M)} \Sigma_{21}^{(M)}. \quad (20)$$

В этом выражении у компонент массового оператора для сокращения записи не указана зависимость от квазиимпульса.

При использовании спектральной теоремы полученные соотношения позволяют найти уравнение для вычисления намагниченности подрешетки

$$M(T) = \frac{n_d}{2\beta(T)}, \quad (21)$$

в котором величину $\beta(T)$ удобно представить в виде

$$\beta(T) = \beta_0 + \beta_T. \quad (22)$$

Первое слагаемое

$$\beta_0 = \frac{1}{N} \sum_q r_q, \quad (23)$$

в котором

$$\begin{aligned} r_q &= \frac{\Sigma_{12}^{(M)}(q) + d_q}{\nu_q}, \\ d_q &= \frac{\Sigma_{22}^{(M)}(q) - \Sigma_{11}(q)}{2}, \end{aligned} \quad (24)$$

определяет уменьшение намагниченности подрешетки при нулевой температуре за счет квантовых флуктуаций. Второе слагаемое, связанное с температурным влиянием, имеет вид

$$\beta_T = \frac{1}{N} \sum_q \{ (r_q + 1) f_B(\Omega_q^+/T) + (r_q - 1) f_B(\Omega_q^-/T) \}.$$

Входящие в это выражение две ветви спектра антиферромагнитных магнонов задаются формулами

$$\Omega_q^\pm = \nu_q \pm (\Sigma_{11}^{(M)}(q) + \Sigma_{22}^{(M)}(q))/2, \quad (25)$$

$$\nu_q = \{ (d_q)^2 + \Sigma_{12}^{(M)}(q) \Sigma_{21}^{(M)}(q) \}^{(1/2)}. \quad (26)$$

а

$$f_B(x) = \{ \exp(x) - 1 \}^{-1}$$

— функция распределения Бозе-Эйнштейна.

В предельном случае обычного диэлектрического состояния, когда перекрытие зоны проводимости и валентной зоны отсутствует, вклады, связанные с перескоками, обращаются в нуль. Тогда $\Sigma_{11}^{(M)} = 0$, $\Sigma_{22}^{(M)} = 0$, а $\Sigma_{12}^{(M)}$ и $\Sigma_{21}^{(M)}$ определяются только обменным взаимодействием:

$$\begin{aligned} \Sigma_{12}^{(M)}(q) &= 2M(J_0 - J_q), \\ \Sigma_{21}^{(M)}(q) &= 2M(J_0 + J_q), \end{aligned} \quad (27)$$

где J_q выражается обычным образом через константы $J(h)$, задающие величины обменных взаимодействий между спинами, находящимися в узлах, связанных вектором h ,

$$J_q = \sum_h J(h) \exp(iqh). \quad (28)$$

При этом

$$\beta_0 = \frac{1}{N} \sum_q \frac{J_0 - J_q}{\sqrt{J_0^2 - J_q^2}}. \quad (29)$$

В приближении ближайших соседей, число которых равно z ,

$$\beta_0 = \frac{1}{N} \sum_q \frac{1 - \gamma_q}{\sqrt{1 - \gamma_q^2}}, \quad \gamma_q = \frac{1}{z} \sum_h \exp(iqh). \quad (30)$$

В частности, для квадратной решетки получаем известный результат $\beta_0 = 1.32$. При этом уменьшенное за счет квантовых флуктуаций значение намагниченности $M = 0.33$.

Уравнение для намагниченности подрешетки (21) входит в систему уравнений самосогласования, определяющих фазу антиферромагнитного экситонного диэлектрика.

5. ФУНКЦИИ ГРИНА ФЕРМИОННОЙ ПОДСИСТЕМЫ И КОМПОНЕНТЫ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ЭКСИТОННОГО ДИЭЛЕКТРИКА С АФМ УПОРЯДОЧЕНИЕМ

Вывод уравнений самосогласования, описывающих фазу с антиферромагнитным упорядочением и отличными от нуля ЭПП, проведем с помощью функций Грина, построенных на операторах Хаббарда квазифермиевского типа.

Принимая во внимание двухзонность системы и наличие АФМ порядка, введем четырехкомпонентный оператор фермиевского типа

$$\hat{\Psi}_{k\sigma} = (X_{k\sigma}, a_{k\sigma}, X_{k-Q,\sigma}, a_{k-Q,\sigma}). \quad (31)$$

Здесь $X_{k\sigma}$ соответствует операторам $X_f^{0\sigma}$ и связан с ними посредством преобразования Фурье:

$$X_f^{0\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikf} X_{k\sigma}. \quad (32)$$

Аналогичное соотношение имеет место и для оператора $X_{k-Q,\sigma}$, если в нем сделать очевидную ренормировку для квазиимпульса $k \rightarrow k - Q$.

Введение вектора Q обусловлено необходимостью учета отмеченного антиферромагнитного упорядочения в подсистеме фермионов Хаббарда:

$$\langle S_f^z \rangle = \frac{1}{2} \langle X_f^{\uparrow\uparrow} - X_f^{\downarrow\downarrow} \rangle = M \exp(iQf), \quad (33)$$

где амплитуда M соответствует намагниченности антиферромагнитной подрешетки. В случае двух измерений $Q = (\pi, \pi)$, а для трехмерной структуры предполагается, что $Q = (\pi, \pi, \pi)$.

Используя четырехкомпонентные операторы (31), определим матричную функцию Грина

$$\hat{G}^\sigma(k, t - t') = -i\theta(t - t') \langle \{ \hat{\Psi}_{k\sigma}(t), \hat{\Psi}_{k\sigma}^\dagger(t') \}_+ \rangle, \quad (34)$$

знание которой позволит описать спектральные и термодинамические характеристики подсистемы фермиевских степеней свободы антиферромагнитного ЭД.

В (34), как обычно, $\hat{\Psi}_{k\sigma}(t)$ — оператор в гейзенберговском представлении, взятый в момент времени t , $\hat{\Psi}_{k\sigma}^+(t')$ — эрмитово-сопряженный оператор в момент времени t' ; $\theta(t - t')$ — единичная функция Хевисайда. Угловые скобки означают, что для стоящего внутри них антикоммутатора $\{\hat{\Psi}_{k\sigma}(t), \hat{\Psi}_{k\sigma}^+(t')\}_+$ проводится операция статистического усреднения.

Воспользовавшись техникой проецирования Цванцига–Мори [35, 36] для операторов, возникающих после коммутации $[\hat{\Psi}_{k\sigma}, \hat{H}]_-$, получим, что система уравнений для фурье-образа ФГ, определяемой посредством интегрального преобразования

$$\hat{G}^\sigma(k, t) = \frac{1}{2\pi} \int d\omega \exp(-i\omega t) \hat{G}^\sigma(k, \omega), \quad (35)$$

в краткой форме может быть представлена в виде матричного уравнения

$$[\omega \hat{I} - \hat{\Sigma}^\sigma(k)] \hat{G}^\sigma(k, \omega) = \hat{S}^\sigma. \quad (36)$$

Здесь $\hat{I}$ — единичная матрица 4×4 , а $\hat{S}$ — матрица, элементами которой являются средние значения антикоммутаторов от компонент операторов $\hat{\Psi}_{k\sigma}$ и $\hat{\Psi}_{k\sigma}^+$:

$$(\hat{S}^\sigma)_{ij} = \langle \{\hat{\Psi}_{i;k\sigma}, \hat{\Psi}_{j;k\sigma}^+\}_+ \rangle. \quad (37)$$

Следует подчеркнуть, что в фазе с АФМ упорядочением матрица $\hat{S}$ содержит отличные от нуля недиагональные элементы и имеет вид

$$\hat{S}^\sigma = \begin{pmatrix} 1 - n_d/2 & 0 & \eta_\sigma M & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ \eta_\sigma M & 0 & 1 - n_d/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

где

$$n_d = \frac{1}{N} \sum_{k\sigma} \langle X_{k\sigma}^+ X_{k\sigma} \rangle \quad (38)$$

обозначает среднее число фермионов Хаббарда, приходящихся на одну элементарную ячейку, M — определенная в (33) намагнитченность подрешетки. Зависящая от проекции спина функция η_σ задается следующим образом:

$$\eta_\sigma = 2\sigma, \quad \sigma = \pm(1/2). \quad (39)$$

Недиагональность матрицы $\hat{S}$, являющаяся следствием неортогональности системы базисных операторов (31), существенно сказывается на виде

коэффициентов в уравнениях движения для ФГ. Учет этого обстоятельства обеспечивает выполнение необходимых аналитических свойств этих функций.

Входящая в (36) матрица $\hat{\Sigma}^\sigma(k)$ находится с помощью уравнения

$$\hat{\Sigma}^\sigma(k) = \hat{D}^\sigma(k) [\hat{S}^\sigma]^{-1}, \quad (40)$$

в котором элементы динамической матрицы $\hat{D}^\sigma(k)$ вычисляются через среднее от антикоммутатора $[\hat{\Psi}_{i;k\sigma}, \hat{H}]_-$ с операторами, входящими в $\hat{\Psi}_{j;k\sigma}^+$,

$$\hat{D}_{ij}^\sigma(k) = \langle \{[\hat{\Psi}_{i;k\sigma}, \hat{H}]_-, \hat{\Psi}_{j;k\sigma}^+\}_+ \rangle. \quad (41)$$

Индексы i и j пробегает значения от 1 до 4, при этом $\hat{\Psi}_{j;k\sigma}^+$ — оператор, эрмитово-сопряженный по отношению к оператору, стоящему под номером j в списке (31).

Не останавливаясь на деталях простых, но громоздких вычислений, приведем окончательный результат:

$$\hat{\Sigma}^\sigma(k) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{dk} & \Delta_{21}^\sigma(k) & u_{\sigma kQ} & \Delta_{41}^\sigma(k) \\ \Sigma_{21}^\sigma(k) & \varepsilon_{ak} & \Sigma_{23}^\sigma(k) & 0 \\ u_{\sigma k} & \Delta_{23}^\sigma(k) & \varepsilon_{dkQ} & \Delta_{43}^\sigma(k) \\ \Sigma_{41}^\sigma(k) & 0 & \Sigma_{43}^\sigma(k) & \varepsilon_{akQ} \end{pmatrix},$$

где использованы следующие обозначения для энергетических величин:

$$\varepsilon_{dk} = \varepsilon_d + (1 - n_d/2)t_{dk}, \quad u_{\sigma k} = \eta_\sigma M(J_Q + t_{dk}), \quad (42)$$

$$\varepsilon_{dkQ} = \varepsilon_d + (1 - n_d/2)t_{dkQ}, \quad t_{dkQ} = t_{d,k-Q}, \quad (43)$$

$$u_{\sigma kQ} = \eta_\sigma M(J_Q + t_{dkQ}), \quad \varepsilon_{akQ} = \varepsilon_{d,k-Q}. \quad (44)$$

ЭПП определяются следующим образом:

$$\Delta_{21}^\sigma(k) = -\frac{1}{N} \sum_q V_{k-q} \langle a_{q\sigma}^+ X_{q\sigma} \rangle,$$

$$\Delta_{41}^\sigma(k) = -\frac{1}{N} \sum_q V_{k-q} \langle a_{q-Q\sigma}^+ X_{q\sigma} \rangle,$$

$$\Delta_{23}^\sigma(k) = -\frac{1}{N} \sum_q V_{k-q} \langle a_{q\sigma}^+ X_{q-Q\sigma} \rangle, \quad (45)$$

$$\Delta_{43}^\sigma(k) = -\frac{1}{N} \sum_q V_{k-q} \langle a_{q-Q\sigma}^+ X_{q-Q\sigma} \rangle.$$

Из этих формул следует, что компоненты ЭПП представляются в виде суперпозиции средних от произведения фермионов Хаббарда с обычными фермионами. С этим связана специфика возникновения экситонной фазы в сильно коррелированной системе, поскольку одноузельное кулоновское взаимодействие приводит к отщеплению верхней хаббардовской подзоны. В результате динамика носителей тока определяется только фермионами нижней

хаббардовской подзоны. Сказанное означает, что экситонное спаривание происходит между сильно коррелированными фермионами Хаббарда и обычными фермионами, а интенсивность спаривания пропорциональна межузельному кулоновскому взаимодействию. Из определений ЭПП видно, что $\Delta_{ij}^\sigma(k) = (\Delta_{ji}^\sigma(k))^*$.

Через введенные компоненты ЭПП выражаются матричные элементы:

$$\begin{aligned}\Sigma_{21}^\sigma(k) &= [(1 - n_d/2)\Delta_{12}^\sigma(k) - \eta_\sigma M \Delta_{32}^\sigma(k)]/L, \\ \Sigma_{23}^\sigma(k) &= [(1 - n_d/2)\Delta_{32}^\sigma(k) - \eta_\sigma M \Delta_{12}^\sigma(k)]/L, \\ \Sigma_{41}^\sigma(k) &= [(1 - n_d/2)\Delta_{14}^\sigma(k) - \eta_\sigma M \Delta_{34}^\sigma(k)]/L, \\ \Sigma_{43}^\sigma(k) &= [(1 - n_d/2)\Delta_{34}^\sigma(k) - \eta_\sigma M \Delta_{14}^\sigma(k)]/L,\end{aligned}\quad (46)$$

где величина L равна определителю матрицы $\hat{S}^\sigma$:

$$L = (1 - n_d/2)^2 - M^2. \quad (47)$$

6. УРАВНЕНИЯ САМОСОГЛАСОВАНИЯ ДЛЯ ЭКСИТОННОГО АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА

Определения (45) показывают, что получение явного вида уравнений самосогласования для компонент ЭПП связано с вычислением средних от произведения фермиевских операторов и операторов, соответствующих фермионам Хаббарда. Эти средние находятся по спектральной теореме [28, 29] при использовании соответствующих ФГ. В частности,

$$\langle a_{q\sigma}^+ X_{q\sigma} \rangle = \int \frac{d\omega}{e^{\beta\omega} + 1} \left[-\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{12}^\sigma(q, \omega + i\delta) \right], \quad (48)$$

$$\langle a_{q\sigma}^+ X_{q-Q\sigma} \rangle = \int \frac{d\omega}{e^{\beta\omega} + 1} \left[-\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{32}^\sigma(q, \omega + i\delta) \right], \quad (49)$$

где $\beta = 1/T$, T — температура системы, $\delta \rightarrow +0$.

Аналогичным образом вычисляются средние $\langle a_{q-Q\sigma}^+ X_{q\sigma} \rangle$ и $\langle a_{q-Q\sigma}^+ X_{q-Q\sigma} \rangle$, с той лишь разницей, что индексы (12) и (32) у матричных элементов ФГ должны быть заменены на индексы (14) и (34), соответственно.

Подстановка найденных средних в (45) приводит к интегральным уравнениям самосогласования для компонент ЭПП. Анализ показал, что фаза АФМ ЭД реализуется при отличных от нуля компонентах $\Delta_{21}^\sigma(k)$ и $\Delta_{23}^\sigma(k)$, тогда как две другие компоненты $\Delta_{41}^\sigma(k)$ и $\Delta_{43}^\sigma(k)$ равны нулю. Это связано с тем, что в подынтегральных выражениях для этих компонент особенности знаменателей, обусловленные близостью энергий второй и третьей ветвей спектра

фермиевских возбуждений в центре и на краях зоны Бриллюэна, компенсируется множителями, входящими в числители отмеченных выражений. Поэтому условие спаривания фермионов, обеспечивающее конечность параметров Δ_{41} и $\Delta_{43}^\sigma(k)$, становится невыполнимым.

Учитывая сказанное, получаем, что матрица $\hat{\Sigma}^\sigma(k)$ принимает более простой вид, а необходимые для получения уравнений самосогласования ФГ определяются выражениями

$$G_{12}^\sigma(k, \omega) = \frac{(\omega - \varepsilon_{dkQ})\Delta_{21}^\sigma(k) + u_{\sigma kQ}\Delta_{23}^\sigma(k)}{\det_3(k, \omega)}, \quad (50)$$

$$G_{32}^\sigma(k, \omega) = \frac{(\omega - \varepsilon_{dk})\Delta_{23}^\sigma(k) + u_{\sigma k}\Delta_{21}^\sigma(k)}{\det_3(k, \omega)}, \quad (51)$$

где $\det_3(k, \omega)$ — детерминант третьего порядка, составленный из элементов матрицы $\hat{\Sigma}^\sigma(k)$, имеет вид

$$\begin{aligned}\det_3(k, \omega) &= (\omega - \varepsilon_{dk})(\omega - \varepsilon_{ak})(\omega - \varepsilon_{dkQ}) - \\ &- (\omega - \varepsilon_{dk})\Delta_{23}^\sigma\Sigma_{23}^\sigma - (\omega - \varepsilon_{dkQ})\Delta_{21}^\sigma\Sigma_{21}^\sigma - \\ &- (\omega - \varepsilon_{ak})u_{\sigma k}u_{\sigma kQ} - u_{\sigma k}\Delta_{21}^\sigma\Sigma_{23}^\sigma - u_{\sigma kQ}\Delta_{23}^\sigma\Sigma_{21}^\sigma.\end{aligned}\quad (52)$$

В этом выражении указание на зависимость величин $\Delta_{ij}^\sigma(k)$ и $\Sigma_{ij}^\sigma(k)$ от квазиимпульса для краткости записи отсутствует.

Применение спектральной теоремы приводит к двум интегральным уравнениям самосогласования:

$$\Delta_{21}^\sigma(k) = \frac{-1}{N} \sum_q V_{k-q} [\Phi_{3q}\Delta_{21}^\sigma(q) + u_{\sigma qQ}F_q\Delta_{23}^\sigma(q)], \quad (53)$$

$$\Delta_{23}^\sigma(k) = \frac{-1}{N} \sum_q V_{k-q} [\Phi_{1q}\Delta_{23}^\sigma(q) + u_{\sigma q}F_q\Delta_{21}^\sigma(q)].$$

В этих уравнениях использованы три функции, через которые проявляются температурные зависимости компонент ЭПП и других термодинамических величин.

Первая функция F_q определяется через сумму трех слагаемых

$$F_q = \sum_{i=1}^3 \varphi_{iq}, \quad (54)$$

каждое из которых связано с функцией распределения Ферми–Дирака и комбинациями разностей энергий трех ветвей фермиевского спектра:

$$\begin{aligned}\varphi_{1q} &= \frac{f[(E_{1q} - \mu)/T]}{(E_{1q} - E_{2q})(E_{1q} - E_{3q})}, \\ \varphi_{2q} &= \frac{f[(E_{2q} - \mu)/T]}{(E_{2q} - E_{1q})(E_{2q} - E_{3q})}, \\ \varphi_{3q} &= \frac{f[(E_{3q} - \mu)/T]}{(E_{3q} - E_{1q})(E_{3q} - E_{2q})}.\end{aligned}\quad (55)$$

Энергии E_{1q}, E_{2q}, E_{3q} находятся из решения дисперсионного уравнения

$$\det_3(q, E_{iq}) = 0, \quad i = 1, 2, 3, \quad (56)$$

и могут быть записаны в следующем виде:

$$\begin{aligned} E_{1q} &= -W_q/2 - \lambda_q - a_q/3, \\ E_{2q} &= -W_q/2 + \lambda_q - a_q/3, \\ E_{3q} &= W_q - a_q/3. \end{aligned} \quad (57)$$

Входящие в эти формулы функции квазиимпульса

$$\begin{aligned} W_q &= Z_q - P_q/Z_q, \quad Z_q = \left(\sqrt{Q_q^2 + P_q^3} - Q_q \right)^{1/3}, \\ \lambda_q &= \sqrt{-3P_q - 3W_q^2/4} \end{aligned} \quad (58)$$

связаны с исходными энергетическими величинами через соотношения

$$\begin{aligned} P_q &= \frac{1}{3}(b_q - a_q^2/3), \quad Q_q = (c_q + 2a_q^3/27 - a_q b_q/3)/2, \\ a_q &= -(\varepsilon_{aq} + \varepsilon_{dq} + \varepsilon_{dqQ}), \\ b_q &= \varepsilon_{aq}\varepsilon_{dq} + \varepsilon_{dq}\varepsilon_{dqQ} + \varepsilon_{aq}\varepsilon_{dqQ} - \\ &\quad - u_{\sigma q}u_{\sigma qQ} - \Delta_{23}\Sigma_{23} - \Delta_{21}\Sigma_{21}, \\ c_q &= -\varepsilon_{aq}\varepsilon_{dq}\varepsilon_{dqQ} + \varepsilon_{aq}u_{\sigma q}u_{\sigma qQ} + \varepsilon_{dq}\Delta_{23}\Sigma_{23} + \\ &\quad + \varepsilon_{dqQ}\Delta_{21}\Sigma_{21} - u_{\sigma q}\Delta_{21}\Sigma_{23} - u_{\sigma qQ}\Delta_{23}\Sigma_{21}. \end{aligned} \quad (59)$$

Две другие функции, входящие в (53), также представляются суммой трех слагаемых, каждое из которых содержит дополнительный энергетический множитель:

$$\begin{aligned} \Phi_{1q} &= \sum_{i=1}^3 (E_{iq} - \varepsilon_{dq})\varphi_{iq}, \\ \Phi_{3q} &= \sum_{i=1}^3 (E_{iq} - \varepsilon_{dqQ})\varphi_{iq}. \end{aligned} \quad (61)$$

Из представленных уравнений следует, что входящие в них выражения зависят, кроме компонент ЭПП и намагниченности подрешетки, также и от концентрации фермионов Хаббарда n_d . Для получения уравнения, определяющего эту величину, заметим, что в рассматриваемой системе полное число дырок в расчете на одну ячейку равно 1. Это означает, что дополнительное уравнение, определяющее положение химпотенциала, имеет вид

$$n_d + n_a = 1. \quad (62)$$

Нахождение явных выражений для входящих в это уравнение величин связано с использованием фермионных ФГ:

$$G_{11}^\sigma(k, \omega) = \frac{(1 - n_d/2)a_{11}(k, \omega) + \eta_\sigma M a_{31}(k, \omega)}{\det_3(k, \omega)}, \quad (63)$$

$$G_{22}^\sigma(k, \omega) = \frac{(\omega - \varepsilon_{dk})(\omega - \varepsilon_{dkQ}) - u_{\sigma k}u_{\sigma kQ}}{\det_3(k, \omega)}, \quad (64)$$

в которых

$$\begin{aligned} a_{11}(k, \omega) &= \\ &= (\omega - \varepsilon_{ak})(\omega - \varepsilon_{dkQ}) - \Sigma_{23}^\sigma(k)\Delta_{23}^\sigma(k), \\ a_{31}(k, \omega) &= \\ &= (\omega - \varepsilon_{ak})u_{\sigma kQ} + \Sigma_{23}^\sigma(k)\Delta_{21}^\sigma(k). \end{aligned} \quad (65)$$

Применение спектральной теоремы приводит к искомому выражениям для n_d и n_a :

$$n_d = \frac{(1 - n_d/2)}{N} \sum_{q\sigma} P_d(q) + \frac{M}{N} \sum_{q\sigma} \eta_\sigma R_{d\sigma}(q), \quad (66)$$

$$n_a = \frac{1}{N} \sum_{q\sigma} \sum_{j=1}^3 U_j(q)\phi_{jq}. \quad (67)$$

Здесь использованы следующие обозначения:

$$P_d(q) = \sum_{j=1}^3 a_{11}(q, E_{jq})\varphi_{jq}, \quad (68)$$

$$R_d(q) = \sum_{j=1}^3 a_{31}(q, E_{jq})\varphi_{jq}. \quad (69)$$

$$U_j(q) = [(E_{jq} - \varepsilon_{dq})(E_{jq} - \varepsilon_{dqQ}) - u_{\sigma q}u_{\sigma qQ}]. \quad (70)$$

Два интегральных уравнения самосогласования (53) совместно с уравнениями (21), (66) и (67) образуют замкнутую систему, описывающую область реализации экситонной фазы с дальним АФМ упорядочением, температурную эволюцию компонент ЭПП, а также связь характеристик фазы АФМ ЭД с исходными параметрами модели. Конкретная зависимость компонент ЭПП от квазиимпульса (тип симметрии) определяется ядром интегрального уравнения и условием наименьшего значения энергии получающейся фазы.

7. СИММЕТРИЙНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ФАЗ

При дальнейшем анализе допустимых решений отмеченной системы уравнений ограничимся рассмотрением двумерной решетки. В этом случае точечная группа симметрии имеет два одномерных и два двумерных комплексно сопряженных неприводимых представления (НП).

В приближении ближайших соседей базисные функции одномерных НП имеют вид

$$\begin{aligned}\varphi_s(k) &= \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2}, \quad s - \text{тип симметрии,} \\ \varphi_d(k) &= \sin \frac{k_x}{2} \sin \frac{k_y}{2}, \quad d - \text{тип симметрии.}\end{aligned}\quad (71)$$

Для двумерного НП базисная функция p типа симметрии характеризуется более сложной зависимостью от квазиимпульса [18]:

$$\varphi_{p\sigma}(k) = (\eta_\sigma - i) \sin \frac{k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2} + (\eta_\sigma + i) \cos \frac{k_x}{2} \sin \frac{k_y}{2}.$$

Ее существенное свойство обусловлено тем, что при замене $\sigma \rightarrow -\sigma$ получаем $\varphi_{p\sigma}(k) \rightarrow \varphi_{p\sigma}^*(k)$.

Возможность реализации решения с таким типом симметрии параметра порядка имеет особое значение, поскольку возникающая при этом фаза АФМ ЭД характеризуется нетривиальной топологией энергетической структуры, т.е. соответствует топологическому изолятору с дальним АФМ порядком. Интерес к таким состояниям значительно возрос после работ [37–39], указывающих на реализацию в MnBi_2Te_4 состояния антиферромагнитного топологического изолятора.

Проведем разложение входящего в ядро интегрального уравнения фурье-образа потенциала кулоновского взаимодействия

$$V_{k-q} = 4V \cos \frac{(k_x - q_x)}{2} \cos \frac{(k_y - q_y)}{2} \quad (72)$$

по функциям НП:

$$\begin{aligned}V_{k-q} &= V [4\varphi_s(k)\varphi_s(q) + 4\varphi_d(k)\varphi_d(q) + \\ &+ \varphi_{p\sigma}^*(k)\varphi_{p\sigma}(q) + \varphi_{p\sigma}(k)\varphi_{p\sigma}^*(q)]\end{aligned}\quad (73)$$

Поскольку базисные функции НП ортогональны между собой, для решений системы (53) можно провести классификацию по трем отмеченным выше типам симметрии. При этом квазиимпульсные зависимости ЭПП для каждого типа симметрии можно записать в едином виде:

$$\begin{aligned}\Delta_{21}^\sigma(k) &= \Delta_{\nu 1} \varphi_\nu(k), \\ \Delta_{23}^\sigma(k) &= \eta_\sigma \Delta_{\nu 2} \varphi_\nu(k),\end{aligned}\quad (74)$$

где индекс ν принимает одно из трех значений: s , d , p .

Обратим внимание на то, что для s - и d -типов симметрии $\Delta_{21}^\sigma(k)$ не зависит от значения проекции спина, тогда как $\Delta_{23}^\sigma(k)$ меняет знак при изменении значения σ на противоположное. Для p -типа симметрии ситуация более сложная, поскольку, как уже отмечалось, базисная функция для этого типа симметрии сама зависит от спина. Тем не

менее, после введенной параметризации для амплитуд зависимость этих величин от проекции спина исчезает. Подчеркнем, что это стало возможным благодаря учету явной зависимости величин $u_{\sigma k} = \eta_\sigma M(J_Q + t_{dk})$ и $u_{\sigma k} = \eta_\sigma M(J_Q + t_{dkQ})$ от проекции спина, приводящей к смене знака при замене σ на $-\sigma$.

После подстановки этих выражений в (53) получаем систему двух трансцендентных уравнений для амплитуд параметров порядка $\Delta_{\nu 1}$ и $\Delta_{\nu 2}$:

$$\begin{aligned}(1 + A_{\nu 3})\Delta_{\nu 1} + MB_{\nu 3}\Delta_{\nu 2} &= 0, \\ MB_{\nu 1}\Delta_{\nu 1} + (1 + A_{\nu 1})\Delta_{\nu 2} &= 0.\end{aligned}\quad (75)$$

Здесь использованы следующие обозначения:

$$A_{\nu 1} = \frac{V}{N} \sum_q \Gamma_{\nu q} \Phi_{1q}, \quad A_{\nu 3} = \frac{V}{N} \sum_q \Gamma_{\nu q} \Phi_{3q}, \quad (76)$$

$$B_{\nu 1} = \frac{V}{N} \sum_q \Gamma_{\nu q} (J_Q + t_{dq}) F_q, \quad (77)$$

$$B_{\nu 3} = \frac{V}{N} \sum_q \Gamma_{\nu q} (J_Q + t_{dqQ}) F_q. \quad (78)$$

Зависящая от типа представления функция $\Gamma_{\nu q}$ записывается следующим образом:

$$\begin{aligned}\Gamma_{sq} &= (1 + \cos q_x)(1 + \cos q_y), \quad s - \text{тип симметрии,} \\ \Gamma_{dq} &= (1 - \cos q_x)(1 - \cos q_y), \quad d - \text{тип симметрии,} \\ \Gamma_{pq} &= 1 - \cos q_x \cos q_y, \quad p - \text{тип симметрии.}\end{aligned}\quad (79)$$

Из системы (75) следует, что наличие дальнего АФМ упорядочения приводит к завязыванию амплитуд Δ_{21}^0 и Δ_{23}^0 . При $M = 0$ условием реализации фазы экситонного диэлектрика выступает уравнение

$$1 + A_3 = 0, \quad (80)$$

которое описывает фазу, когда экситонное спаривание реализуется между фермионами Хаббарда нижней зоны и обычными фермионами верхней зоны.

8. АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЙ ЭД С s -ТИПОМ СИММЕТРИИ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА

Состоянию с наибольшим значением энергии конденсации соответствует решение системы уравнений с s -типом симметрии ЭПП. На рис.1 показана типичная картина спектра энергий фермиевских состояний в фазе АФМ ЭД.

Наличие АФМ упорядочения без учета экситонных спариваний приводит к возникновению двух

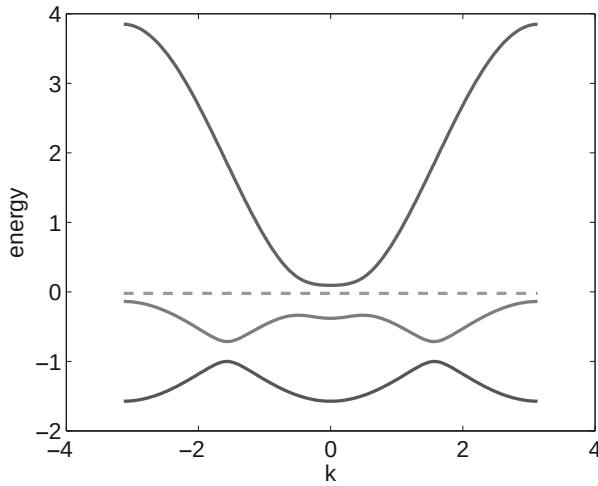


Рис. 1. Спектр фермиевских возбуждений антиферромагнитного экситонного диэлектрика. По оси абсцисс отложены значения квазиимпульса вдоль главной диагонали зоны Бриллюэна. На оси ординат приведены значения энергий в eV . Нижняя синяя линия соответствует энергии E_{1k} ; средняя красная линия — E_{2k} ; верхняя зеленая линия — E_{3k} . Вычисления проводились в приближении ближайших соседей для параметров: $t_{b1} = 0.5$, $t_{a1} = -0.5$, $\Delta_0 = 0.3$, $V = 1$, $U = 5$. Решение системы уравнений самосогласования привело к следующим значениям величин: намагниченность подрешетки $M = 0.36$; концентрация фермионов Хаббарда $n_d = 0.994$; компоненты экситонного параметра порядка $\Delta_{12}^0 = -0.145$, $\Delta_{23}^0 = -0.043$, $\Delta_{34}^0 = 0$, $\Delta_{14}^0 = 0$. Пунктиром показано положение химпотенциала $\mu = -0.022$

ветвей спектра хаббардовских фермионов. Квазиимпульсные зависимости этих ветвей генетически связаны с квазиимпульсными зависимостями, описываемыми функциями ε_{dk} и ε_{dkQ} . Поскольку ε_{dkQ} получается из ε_{dk} посредством смещения на вектор антиферромагнетизма Q , существуют значения квазиимпульсов, в которых эти функции имеют одинаковые значения. В этих точках имеет место наиболее сильное влияние дальнего магнитного порядка через механизм обменного взаимодействия, действующего между фермионами Хаббарда. В результате происходит "расталкивание" ветвей и возникает двухзонная картина спектра хаббардовских фермионов, инициированная АФМ упорядочением в подсистеме этих же фермионов.

Для выяснения причины нулевых значений $\Delta_{41}^\sigma(k)$ и $\Delta_{41}^\sigma(k)$ в фазе АФМ ЭД рассмотрим спектральную интенсивность (СИ) $A^\sigma(k, \omega)$, связанную с корреляционной функцией фермионов Хаббарда

$\langle X_{k\sigma}^+(t') X_{k\sigma}(t) \rangle$ через преобразование Фурье

$$\langle X_{k\sigma}^+(t') X_{k\sigma}(t) \rangle = \int \frac{d\omega}{2\pi} \exp\{-i\omega(t-t')\} A^\sigma(k, \omega). \quad (81)$$

Используя известное выражение [28, 29]

$$A^\sigma(k, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G^\sigma(k, \omega + i\delta), \quad (82)$$

представим СИ в виде

$$A^\sigma(k, \omega) = \sum_{\nu=1}^3 R_\nu^\sigma(k, E_{\nu k}) \delta(\omega - E_{\nu k}). \quad (83)$$

Входящие в это представление величины $R_\nu^\sigma(k, E_{\nu k})$, определяющие в каждой точке зоны Бриллюэна весовой вклад в СИ, связанный с фермионной ветвью, имеющей номер ν , определяются выражениями

$$\begin{aligned} R_1^\sigma(k, E_{1k}) &= \frac{g_{11}(k, E_{1k})}{\lambda_k(3W_k + 2\lambda_k)}, \\ R_2^\sigma(k, E_{2k}) &= \frac{g_{11}(k, E_{2k})}{\lambda_k(2\lambda_k - 3W_k)}, \\ R_3^\sigma(k, E_{3k}) &= \frac{g_{11}(k, E_{3k})}{(3W_k - 2\lambda_k)(3W_k + 2\lambda_k)}, \end{aligned} \quad (84)$$

где

$$g_{11}(k, E_{\nu k}) = (1 - n_d/2) a_{11}(k, E_{\nu k}) + \eta_\sigma M a_{31}(k, E_{\nu k}). \quad (85)$$

Входящие в эти выражения функции $a_{11}(k, \omega)$ и $a_{11}(k, \omega)$ определены в (65), а величины λ_k и W_k были введены при записи решений кубического уравнения.

На рис.2 показаны квазиимпульсные зависимости $R_\nu^\sigma(k, E_{\nu k})$ в направлении главной диагонали. Видно, что вблизи центра зоны Бриллюэна существует большая область, где все три функции $R_\nu^\sigma(k, E_{\nu k})$ отличны от нуля. В условиях, когда затравочные зоны перекрываются, отмеченное обстоятельство обуславливает существование решения с $\Delta_{21}^\sigma(k) \neq 0$ и $\Delta_{23}^\sigma(k) \neq 0$.

Остановимся подробнее на количественном анализе причины нулевых значений компонент $\Delta_{41}^\sigma(k)$ и $\Delta_{43}^\sigma(k)$ в рассмотренном АФМ ЭД. Прежде всего отметим, что возникновение корреляций, обеспечивающих ненулевые значения рассматриваемых компонент, связано с фермионами верхней ветви, которая генетически инициируется затравочным спектром ε_{akQ} и самосогласованно модифицируется. Однако для этого необходимо выполнение двух условий. Во-первых, требуется малость энергетической

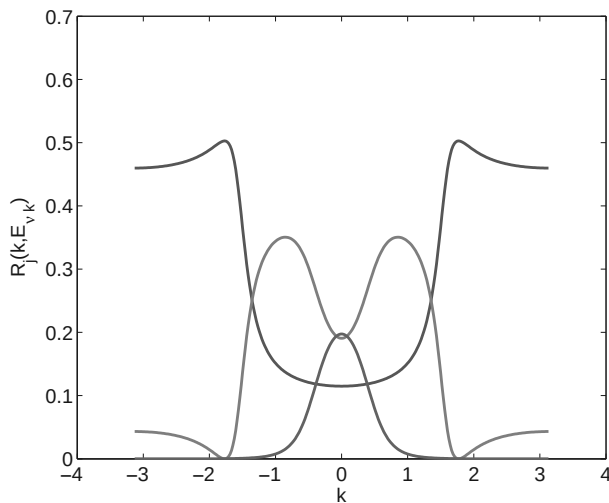


Рис. 2. Поведение функций $R_j^\sigma(k, E_{\nu k})$, вдоль направления главной диагонали зоны Бриллюэна. Все энергетические параметры такие же, как и на рис. 1. Синяя линия отражает поведение $R_1^\sigma(k, E_{1k})$; красная линия соответствует квазиимпульсной зависимости $R_2^\sigma(k, E_{2k})$; зеленой линией представлена зависимость $R_3^\sigma(k, E_{3k})$

разности тех ветвей, для которых ожидается формирование связи между фермионами. Во-вторых, в системе должны присутствовать те фермионы, которые будут участвовать в формировании связи. Математически это выражается условием существования области в зоне Бриллюэна, где две величины $R_{\nu_1}^\sigma(k, E_{\nu_1 k})$ и $R_{\nu_2}^\sigma(k, E_{\nu_2 k})$ (индексы ν_1 и ν_2 обозначают номера ветвей фермионов, для которых анализируется возможность установления связи) отличны от нуля. Приведенные на рис. 2 графики показывают, что отмеченные условия не могут быть выполнены. Это и объясняет равенство нулю компонент $\Delta_{41}^\sigma(k)$ и $\Delta_{43}^\sigma(k)$ в рассмотренной фазе АФМ ЭД.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулируем основные выводы проведенных исследований совместного влияния спин-орбитального взаимодействия и сильных электронных корреляций на условия существования экситонного диэлектрика с АФМ порядком.

1. Принципиальный вопрос о реализации АФМ ЭД в оксидах иридия может быть решен в рамках минимальной двухзонной модели, учитываю-

щей особенности электронного строения этих оксидов и сильного спин-орбитального взаимодействия в ионах с $5d$ -электронной конфигурацией. Использование электрон-дырочной симметрии в системе сильно коррелированных фермионов, а также принятие во внимание характера заполнения электронных состояний ионов кислорода, позволило перейти к дырочному описанию двухзонной модели, подобно тому, как это принято в теории купратных сверхпроводников.

2. Учет сильных электронных корреляций в подсистеме ионов иридия приводит к возникновению по механизму Андерсона обменного взаимодействия АФМ типа в подсистеме фермионов Хаббарда, заполняющих состояния нижней зоны. При этом межузельное кулоновское взаимодействие, приводящее к возможности спонтанного гибридационного смешивания фермионов из разных зон, выступает в роли механизма формирования фазы экситонного диэлектрика с дальним антиферромагнитным упорядочением;

3. АФМ упорядочение вызывает появление двух ветвей спектра фермионов Хаббарда. Поэтому фаза АФМ ЭД характеризуется экситонными компонентами $\Delta_{21}^\sigma(k)$ и $\Delta_{23}^\sigma(k)$, возникающими в результате гибридизации свободных фермионов верхней зоны с фермионами Хаббарда, описываемыми операторами $X_{k\sigma}$ и $X_{k-Q,\sigma}$, соответственно.

4. Для решений системы интегральных уравнений самосогласования проведена симметричная классификация, в соответствие с которой квазиимпульсные зависимости компонент экситонного параметра порядка могут быть s -, p -, d -типов. Основному состоянию системы соответствует решение с s -типом симметрии.

5. Фермиевские возбуждения в фазе АФМ ЭД вблизи центра зоны Бриллюэна формируются при сильном влиянии спонтанно возникшей гибридизации фермионов Хаббарда со свободными фермионами верхней зоны. Эта гибридизация индуцирует диэлектрическую щель, переводя систему из полуметаллического состояния в диэлектрическое с дальним АФМ порядком.

6. Сформулированная модель позволяет дать качественную интерпретацию свойств антиферромагнитной фазы экситонного диэлектрика, которая, как утверждается в литературе, реализуется в соединении $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Боровик-Романов, *Антиферромагнетизм*, в книге *Антиферромагнетизм и ферриты*, изд-во АН СССР (1962), стр. 5.
2. A. V. Chubukov, S. Sachdev, and J. Ye, Phys. Rev. B **49**, 11919 (1994).
3. D. H. Lee, J. D. Joannopoulos, J. W. Negele et al, Phys. Rev. Lett. **433A**, 52 (1984).
4. H. Kawamura, S. Miyashita, J. W. Negele et al, Phys. Rev. Lett. **54**, 453952 (1985).
5. A. V. Chubukov and D. I. Golosov, J. Phys.: Condens. Mat. **3**, 69 (1991).
6. А. И. Смирнов, УФН **186**, 633 (2016).
7. Л. Е. Свистов, А. И. Смирнов, Л. А. Прозорова и др., Письма в ЖЭТФ **80**, 231 (2004).
8. Л. Е. Свистов, Л. А. Прозорова, А. М. Фарутин и др., ЖЭТФ **135**, 1151 (2009).
9. Л. В. Келдыш, Ю. В. Копаев, ФТТ **6**, 2791 (1964).
10. А. Н. Козлов, Л. А. Максимов, ЖЭТФ **48**, 1184 (1965).
11. J. de Cloiseaux, J. Phys. Chem. Solids **26**, 259 (1965).
12. Y. Lu, H. Kono, T. Larkin, A. Rost, T. Takayama, A. Boris, B. Keimer, and H. Takagi, Nat. Commun. **8**, 14408 (2017).
13. Н. И. Куликов, В. В. Тугушев, УФН **144**, 643 (1984).
14. D. G. Mazzone, Y. Shen, H. Suwn et al, Nature Commun. **26**, 259 (2022).
15. M. Z. Hasan and C. L. Kane, Rev. Mod. Phys. **82**, 3045 (2010).
16. X. L. Qi and S. C. Zhang, Rev. Mod. Phys. **83**, 1057 (2011).
17. L. Balents, Nature (London) **464**, 199 (2010).
18. В. В. Вальков, Письма в ЖЭТФ **111**, 772 (2020).
19. B. J. Kim, Hosub Jin, S. J. Moon et al, Phys. Rev. Lett. **101**, 076402 (2008).
20. J.-M. Carter, V. Vijay Shankar, and Hae-Young Kee, Phys. Rev. B **86**, 035111 (2013).
21. R. Schaffer, Eric Kin-Ho Lee, Bohm-Jung Yang et al, Rep. Prog. Phys. **79**, 094594 (2016).
22. S. Bhowal and I. Dasgupta, J. Phys.: Condens. Matter, **33**, 453001 (2021).
23. V. J. Emery, Phys. Rev. Lett. **58**, 2794 (1987).
24. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **283**, 242 (1963).
25. Ю. А. Изюмов, УФН **161**, 1 (1991).
26. Ю. А. Изюмов, УФН **165**, 403 (1995).
27. Ю. А. Изюмов, УФН **167**, 465 (1997).
28. Н. Н. Боголюбов, Изв. АН СССР, Сер. физ. **VI**, №1, 77 (1947).
29. Д. Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика*, Наука, Москва (1971).
30. С. В. Тябликов, *Методы квантовой теории магнетизма*, Наука, Москва (1965).
31. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **285**, 542 (1965).
32. F. Dyson, Phys. Rev. **102**, 1217, 1230 (1956).
33. Р. О. Зайцев, ЖЭТФ **68**, 207 (1975).
34. Р. О. Зайцев, ЖЭТФ **70**, 1100 (1976).
35. R. Zwanzig, Phys. Rev. **124**, 983 (1961).
36. H. Mori, Prog. Theor. Phys. **33**, 423 (1965).
37. M. M. Otrokov, I. I. Klimovskikh, H. Bentmann et al., Nature **576**, 416 (2019); arXiv:1809.07389 (2018).
38. D. Zhang, M. Shi, T. Zhu et al., Phys. Rev. Lett. **122**, 206401 (2019).
39. Y. Gong, J. Guo, J. Li et al., Chin. Phys. Lett. **36**, 076801 (2019).

ОПТИЧЕСКИЙ ЛИНЕЙНЫЙ ДИХРОИЗМ В ab -ПЛОСКОСТИ ФЕРРОБОРАТА $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$

К. Н. Болдырев ^а, М. Диаб ^б, И. А. Гудим ^с, М. Н. Попова ^{а*}

^а Институт спектроскопии Российской академии наук
108840, Москва, Троицк, Россия

^б Московский физико-технический институт (Государственный университет)
141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия

^с Институт физики им. Л. В. Киренского
Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 27 апреля 2023 г.,
после переработки 20 мая 2023 г.
Принята к публикации 25 мая 2023 г.

Зарегистрированы спектры поглощения монокристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при температурах 4–40 К с высоким разрешением в инфракрасной области f – f -переходов в ионе Nd^{3+} для света, идущего вдоль тригональной оси C_3 кристалла и линейно поляризованного под разными углами к осям C_2 в базисной плоскости. Ниже температуры упорядочения магнитных моментов железа в коллинеарную антиферромагнитную структуру ($T_N \approx 30$ К) появляется дихроизм — зависимость поглощения от поляризации. Анализ температурной и угловой зависимостей дихроизма показывает, что до температуры примерно 17 К магнитные моменты железа направлены вдоль осей C_2 , причем число доменов, соответствующих разным осям C_2 , различается. Обсуждаются механизмы возникновения линейного дихроизма. Ниже 17 К осуществляется плавный переход в геликоидальную магнитную фазу, но коллинеарная фаза сосуществует с геликоидальной. Наши данные противоречат выдвинутой ранее концепции флуктуирующих в интервале $\pm 10^\circ$ вблизи оси C_2 магнитных моментов железа в низкотемпературной фазе.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой

DOI: 10.31857/S0044451023100085
EDN: XKPLIJ

1. ВВЕДЕНИЕ

Ферроборат неодима $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ из семейства мультиферроиков со структурой минерала ханти-та выделяется большой величиной электрической поляризации, регулируемой магнитным полем, гигантским квадратичным магнитоэлектрическим эффектом и интересной магнитной структурой [1–4]. Кристаллическая структура ферробората неодима описывается пространственной группой симметрии $R32$ при всех температурах. Она характеризуется наличием винтовых цепочек ионов железа, направленных вдоль оси c (C_3) и соединенных между собой группами BO_3 и изолированными друг от друга призмами NdO_6 (с точечной группой симметрии

D_3) [5,6]. При температуре $T_N \approx 30$ К [2,7–9] система железа упорядочивается в легкоплоскостную соразмерную коллинеарную структуру и подмагничивает редкоземельную подсистему [2–4,8]. При этом магнитные моменты железа и неодима ориентированы ферромагнитно в базисной плоскости ab вдоль оси a (C_2) и антиферромагнитно между соседними плоскостями [3].

Ниже температуры $T_{IC} \approx 19$ К [2] (13.5 К [3], 15 К [9], 16 К [4] по другим данным), согласно нейтронным данным, магнитная структура плавно переходит в несоразмерную антиферромагнитную геликоидальную, в которой магнитные моменты по-прежнему не выходят из базисной плоскости. Этот переход связан с магнитной фрустрацией между подрешетками Nd и Fe [4]. Исследование, проведенное методами рассеяния нейтронов на монокристалле и сферической нейтронной поляриметрии, пока-

* E-mail: popova@isan.troitsk.ru

зало, что

- 1) геликоидальная структура не является гармонической (в рассеянии наблюдаются высшие гармоники) и
- 2) реализуется длиннопериодная антиферромагнитная спираль с одной киральностью [3].

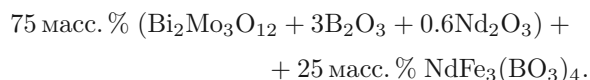
Как было показано в работе [4] методом магнитного резонансного рассеяния рентгеновских лучей, ниже температуры T_{IC} соразмерная коллинеарная структура не исчезает полностью, а сосуществует с несоразмерной геликоидальной. Отметим, что в работе [10] Людмилы Андреевны Прозоровой с соавторами данные по намагниченности и магнитному резонансу квазидвумерного антиферромагнетика на треугольной решетке $KFe(MoO_4)_2$ были объяснены в предположении сосуществования коллинеарной и спиральной структур. Была предложена модель магнитной структуры с двумя типами магнитных плоскостей, упорядоченных коллинеарным и спиральным образом [10]. Для квазидвумерного антиферромагнетика $NdFe_3(BO_3)_4$ механизм сосуществования коллинеарной и спиральной структур не обсуждался [4].

Мессбауэровское исследование, выполненное на монокристалле $NdFe_3(BO_3)_4$ при температурах 295, 40, 25 и 4.2 К, не показало, однако, наличия низкотемпературной несоразмерной геликоидальной фазы, и его авторы предположили, что при низких температурах флуктуирующие магнитные моменты железа распределены в интервале $\pm 10^\circ$ вблизи оси a [11]. Совсем недавно было проведено более подробное по температуре исследование мессбауэровских спектров монокристалла ферробората неодима [9]. Авторы нашли, что температурное поведение квадрупольного сдвига в области низких температур коррелирует с возможным переходом в несоразмерную фазу при T_{IC} . Следует заметить, что температура T_{IC} никак не проявляется на температурной зависимости теплоемкости ферробората неодима [2, 8].

В нашей работе [12] на примере тетрагонального кристалла CuV_2O_4 было показано, что линейный оптический дихроизм в базисной плоскости одноосного кристалла является чрезвычайно чувствительным методом исследования магнитных фазовых переходов и магнитных структур. В данной работе этот метод применен к исследованию тригонального кристалла $NdFe_3(BO_3)_4$. Отметим, что подробное исследование спектров высокого разрешения кристалла $NdFe_3(BO_3)_4$ в области $f-f$ -переходов в ионе Nd^{3+} не выявило каких-либо спектральных особенностей в области перехода в несоразмерную фазу [7, 13].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Монокристаллы ферробората неодима были выращены из раствора-расплава на основе тримolibдата висмута. Состав раствора-расплава:



После гомогенизации раствора-расплава в него при температуре 1200°C загружался очищенный кристаллодержатель, реверсивно, с периодом 1 мин, вращающийся со скоростью 30 об./мин. Температура в печи понижалась на 120°C , через 2 ч кристаллодержатель извлекался, на нем были зародыши кристаллов. Далее выращивание проводили групповым методом. При этом методе на кристаллодержателе закрепляют сразу несколько зародышей. В результате несколько кристаллов растут одновременно в одинаковых гидродинамических и теплофизических условиях, обеспечиваемых перемешиванием раствора-расплава реверсивно вращающимся кристаллодержателем. За 24 ч на кристаллодержателе из зародышей вырастали кристаллики размером 0.5–2 мм. Они имели хорошее качество и использовались как затравки для роста больших кристаллов. Кристаллодержатель с несколькими затравками погружался в раствор-расплав, и включалось реверсивное вращение. Температура плавно понижалась по $1^\circ\text{C}/\text{сут}$. Через 11 сут процесс роста завершался, кристаллодержатель поднимался над раствором-расплавом и охлаждался до комнатной температуры. Подробно процесс роста описан в работе [14].

Выращенные монокристаллы с размерами примерно $5 \times 4 \times 3 \text{ мм}^3$ были хорошего оптического качества, имели характерную для ферроборатов зеленую окраску и естественную огранку. Из кристаллов были вырезаны тонкие пластинки, ориентированные так, что плоскость пластинки была ортогональна оси третьего порядка C_3 . Ориентация образцов проводилась по габитусу и проверялась по каноскопической картине, наблюдаемой в поляризационном микроскопе между скрещенными поляризаторами. Была видна четкая коноскопическая картина, что свидетельствует о высокой точности установки оси. Образцы помещались в оптический гелиевый криостат замкнутого цикла Sumitomo RP096 так, что свет шел вдоль оси C_3 кристалла ($\mathbf{k} \parallel c$). Температура могла меняться от 3.5 до 300 К и стабилизировалась с точностью $\pm 0.05 \text{ К}$. Спектры пропускания монокристаллов $NdFe_3(BO_3)_4$ регистрировались на фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR в спектральной области $3000\text{--}10000 \text{ см}^{-1}$. В случае неполяри-

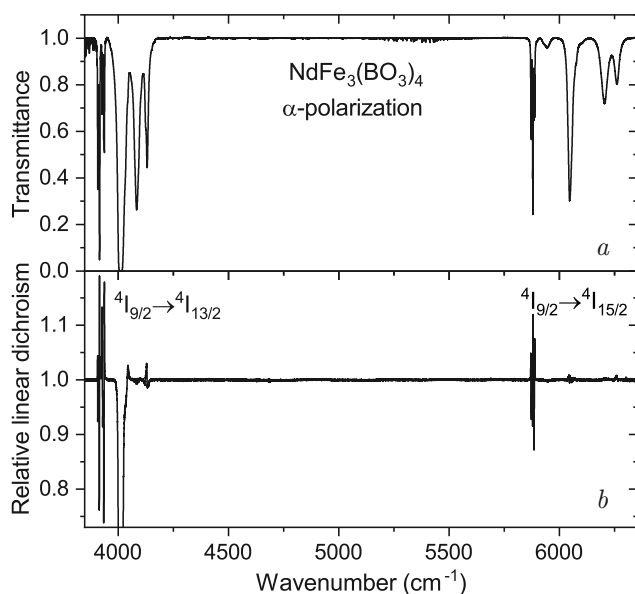


Рис. 1. *a*) Спектр пропускания кристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в области переходов $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ и $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионе Nd^{3+} ($T = 15$ K; α -поляризация). *b*) Отношение спектров пропускания для поляризаций $\mathbf{E}^\omega \parallel a$ и $\mathbf{E}^\omega \perp a$ ($\mathbf{k} \parallel c$)

зованного света вследствие поперечности световой волны векторы $\mathbf{E}^\omega$ и $\mathbf{B}^\omega$ перпендикулярны оси c ; такая конфигурация называется α -поляризацией. Для исследования линейного дихроизма в базисной плоскости ab кристалла перед образцом устанавливался поляризатор на среднюю ИК-область с автоматизированным поворотным устройством. Проводилось исследование полного поляризационного круга с шагом 5° . В полученных спектрах находились пары сигналов с максимальной разностью и фиксировались углы, на которых наблюдается эта разность. Затем проводилось исследование подробной температурной зависимости спектров при этих двух углах.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Рисунок 1*a* демонстрирует низкотемпературный спектр пропускания света, распространяющегося вдоль оси c (C_3) кристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, в области инфракрасных переходов $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ и $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионе Nd^{3+} . Низкочастотные линии в каждом из переходов — узкие, тогда как высокочастотные линии уширены из-за фоновой релаксации на нижележащие уровни. Заметим, что в этой области доминируют электрические дипольные переходы [13].

На рис. 1*b* показано отношение спектров пропускания при установке поляризатора вдоль и поперек оси C_2 в базисной ab -плоскости кристалла при температуре 15 K. Видно, что имеется заметный линей-

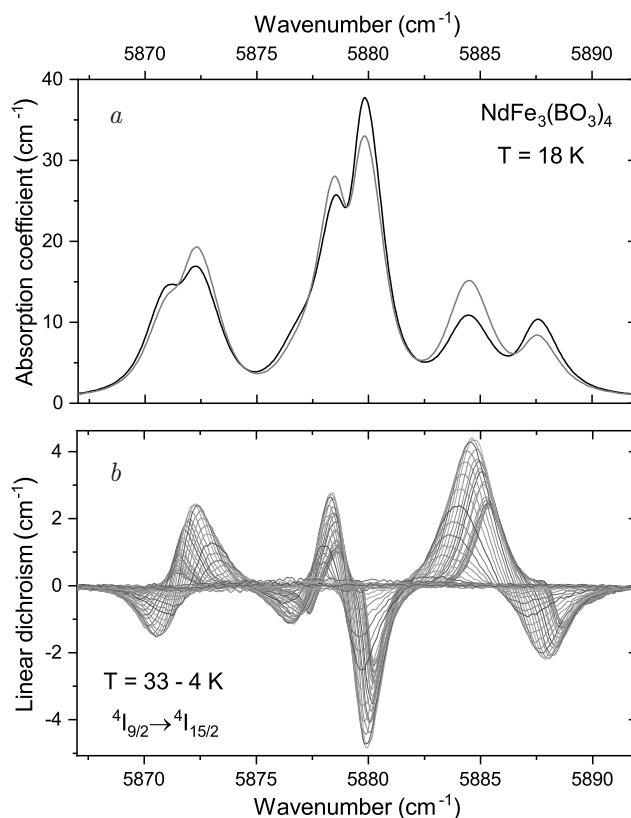


Рис. 2. (В цвете онлайн) Спектры *a*) поглощения кристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при температуре 18 K, $\mathbf{k} \parallel c$ в поляризациях $\mathbf{E}^\omega \parallel a$ (черная линия) и $\mathbf{E}^\omega \perp a$ (красная линия) и *b*) линейного дихроизма $k(\mathbf{E}^\omega \parallel a) - k(\mathbf{E}^\omega \perp a)$ при температурах от 33 до 4 K в низкочастотной области перехода $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$

ный дихроизм поглощения. Для данной пары ориентаций поляризатора наблюдалась максимальная разница в спектрах.

На рис. 2 представлена низкочастотная область перехода $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в более подробной развертке. Хорошо видна разница в спектрах поглощения при 18 K для двух поляризаций в базисной плоскости, $\mathbf{E}^\omega \parallel a$ и $\mathbf{E}^\omega \perp a$ (рис. 2*a*). На рис. 2*b* показана эта разница (спектр линейного дихроизма) при температурах от 33 до 4 K. При $33 \text{ K} > T_N$ дихроизм отсутствует. При понижении температуры ниже T_N дихроизм сначала плавно растет (примерно до 17 K), а потом начинает уменьшаться вплоть до 4 K. Это наглядно проявляется на карте интенсивностей, представленной на рис. 3.

График зависимости интегральной абсолютной величины дихроизма от температуры приведен на рис. 4. Взята область интегрирования $5875\text{--}5890 \text{ cm}^{-1}$ (см. рис. 2*a*), исключая «вымерзающие» при понижении температуры линии, обусловленные переходами с верхней компоненты расщепленного основного крэмеровского дублета.

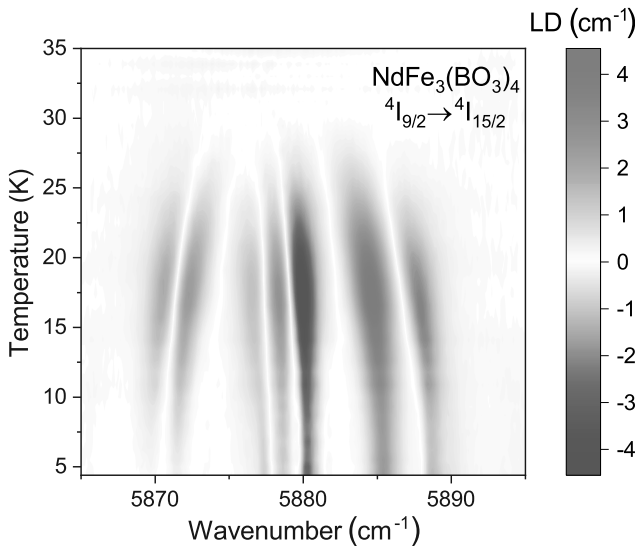


Рис. 3. (В цвете онлайн) Карта величины оптического линейного дихроизма (LD) в базисной плоскости кристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $k(\mathbf{E}^\omega \parallel a) - k(\mathbf{E}^\omega \perp a)$

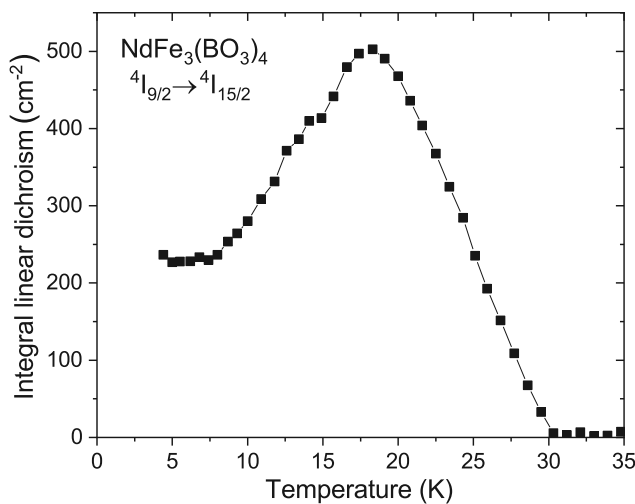


Рис. 4. Зависимость интегрального линейного дихроизма в базисной плоскости кристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\int |k(\mathbf{E}^\omega \parallel a) - k(\mathbf{E}^\omega \perp a)| d\nu$, от температуры

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Оптический спектр ферробората неодима в рассматриваемой области формируется переходами между кramerсовскими дублетами иона Nd^{3+} — иона с нечетным числом электронов, занимающего единственную позицию в структуре (трехкратную позицию 3a с симметрией D_3 [2]). В парамагнитной фазе вероятность оптического перехода может различаться для света, поляризованного вдоль и перпендикулярно оси c [13], но не зависит от направления поляризации в базисной плоскости ab . Действительно, при температурах $T > T_N$ дихроизм отсутствует. Это свидетельствует об очень хорошей

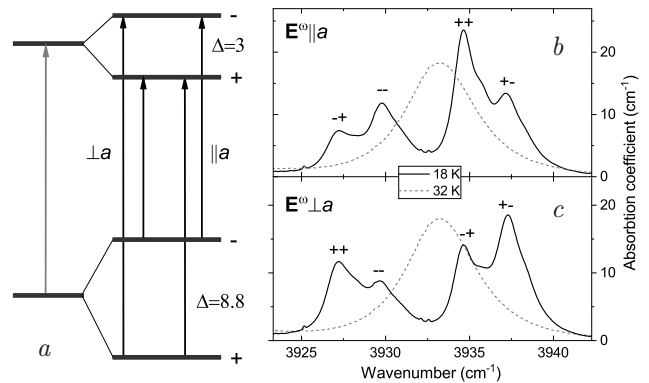


Рис. 5. а) Схема расщеплений кramerсовских дублетов и оптических переходов между компонентами расщеплений. b, c) Спектральная линия 3933 cm^{-1} в переходе $4I_{9/2} \rightarrow 4I_{13/2}$ при $33 \text{ K} > T_N$ (пунктир) и $18 \text{ K} < T_N$ (сплошные линии) в поляризациях $\mathbf{E}^\omega \parallel a$ (b) и $\mathbf{E}^\omega \perp a$ (c)

ориентации плоскости образца перпендикулярно оси третьего порядка c (C_3).

Ниже температуры T_N магнитные моменты железа ориентируются вдоль осей C_2 [3]. Обменное поле, действующее на ион неодима со стороны упорядоченной магнитной подсистемы железа, расщепляет кramerсовские дублеты иона Nd^{3+} , что приводит к расщеплениям спектральных линий. При этом, как легко показать, вероятности переходов между компонентами расщепленных кramerсовских дублетов будут попарно равны, $W_+^+ = W_-^- \equiv W_1$ и $W_-^+ = W_+^- \equiv W_2$, причем $W_1 > W_2$ в поляризации $\mathbf{E}^\omega \parallel a$, а в поляризации $\mathbf{E}^\omega \perp a$ выполняется противоположное неравенство. На рис. 5a изображена схема расщеплений и оптических переходов, на рис. 5b приведены экспериментальные спектры в качестве иллюстрации. Таким образом, при вычитании спектров, относящихся к одной линии в парамагнитном состоянии, две компоненты дадут положительный вклад, а две — отрицательный.

Следует заметить, что в кристалле ферробората неодима имеются три эквивалентных направления C_2 и при магнитном упорядочении образуются три типа доменов, в каждом из которых магнитные моменты железа направлены по одной из осей C_2 . Если разных доменов одинаковое количество, дихроизм наблюдаться не будет. Экспериментально наблюдаемый дихроизм говорит об избыточном количестве одного типа доменов. Причиной этого может быть анизотропия, наведенная механическими напряжениями за счет магнитоупругих взаимодействий [15].

Если рассматривать двухуровневую (в парамагнитной фазе) систему, то с ростом внутреннего обменного поля B_{int} расщепление уровней Δ растёт

линейно по полю, $\Delta(T) \propto B_{int}(T)$, но вероятности переходов W_1 и W_2 не меняются. Рост величины дихроизма при понижении температуры ниже T_N может объясняться несколькими причинами.

1. Магнитное поле смешивает волновые функции различных штарковских уровней, и это ведет к изменению вероятностей переходов, квадратично зависящему от поля (обменное поле растет при понижении температуры) [16].

2. В мультиферроике $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при магнитном упорядочении возникает спонтанная поляризация [15]. Естественно предположить и возникновение локальной магнитострикции, обусловленной внутренним магнитным полем, появляющимся при магнитном упорядочении. Оба эти эффекта квадратично зависят от величины магнитного поля [15]. Оба они приводят к изменению кристаллического поля для иона Nd^{3+} с понижением его симметрии, что, в свою очередь, ведет к изменению вероятностей переходов и росту величины дихроизма, линейному в первом приближении по поляризации и локальной деформации из-за стрикции, т. е. квадратичному по полю.

На рис. 6 показана экспериментальная температурная зависимость расщепления линий в спектре $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, отражающая рост внутреннего поля B_{int} в позиции ионов Nd^{3+} , $\Delta(T) \propto B_{int}(T)$, а также зависимость $\Delta^2(T) \propto B_{int}^2(T)$ в сравнении с экспериментальной зависимостью линейного дихроизма $\text{LD}(T)$. В области температур 30–17 К температурный ход дихроизма близок к зависимости $\Delta^2(T) \propto B_{int}^2(T)$. Отличие может быть связано с учетом других механизмов изменения вероятностей оптических переходов в ходе упорядочения магнитных моментов железа в коллинеарную структуру.

Плавное уменьшение величины дихроизма при охлаждении ниже 17 К коррелирует с формированием геликоидальной структуры магнитных моментов железа [2–4]: в гармонической геликоидальной фазе все направления в базисной плоскости равноправны. Величины расщеплений крамеровских дублетов, зависящие только от величины поля, не меняются (т. е. не меняется вид спектра), а дихроизм пропадает. То, что дихроизм остается и при самых низких температурах, может быть связано как с негармоничностью геликоидальной структуры [3], так и с сосуществованием геликоидальной и коллинеарной магнитных фаз, обнаруженным в работе по резонансному магнитному рассеянию рентгеновских лучей [4]. Согласно данным работы [4], при понижении температуры, начиная с T_{IC} , растет доля геликоидальной фазы при одновременном уменьшении доли

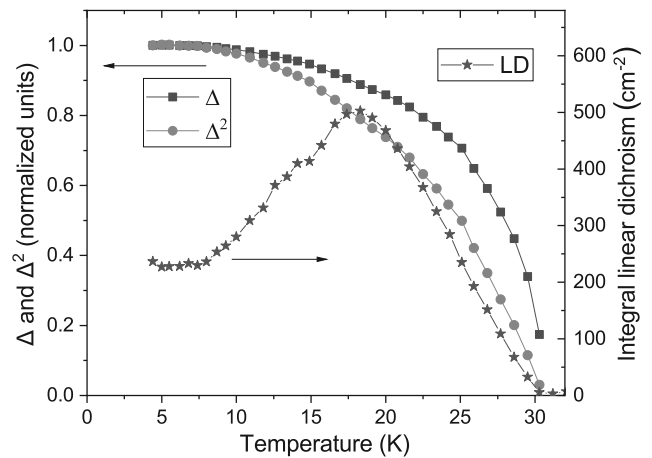


Рис. 6. (В цвете онлайн) Температурные зависимости расщеплений спектральных линий $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (в переходе $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) $\Delta(T)$ (черные квадратики), $\Delta^2(T)$ (красные кружки) и интегрального линейного дихроизма (синие звездочки)

коллинеарной фазы примерно до 1/3 при 5 К. Грубая оценка с использованием данных, приведенных на рис. 6, дает для величины дихроизма при температуре 5 К примерно 1/3 от величины, ожидаемой в случае отсутствия перехода в геликоидальную структуру. Таким образом, вклад негармоничности геликоидальной структуры в остаточный дихроизм при низких температурах если и есть, то незначителен.

Заметим, что экспериментальную температурную зависимость величины дихроизма (см. рис. 4) можно объяснить и другим образом, а именно, что ниже 17 К магнитные моменты железа начинают плавно поворачиваться, сохраняя коллинеарность, или что число доменов с направлением магнитных моментов по разным осям C_2 уравнивается. Чтобы проверить, не реализуется ли такой сценарий, мы провели исследование при разных температурах полного поляризационного круга с шагом в 5° . В пределах ошибки максимальный дихроизм в спектрах при всех температурах наблюдался при установке поляризатора вдоль и поперек одной и той же оси C_2 .

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследован линейный оптический дихроизм в базисной плоскости тригонального кристалла-мультиферроика $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в области f – f -переходов в ионе Nd^{3+} . Найдено, что дихроизм появляется при температуре $T_N \approx 30$ К магнитного упорядочения подсистемы железа в коллинеарную антиферромагнитную структуру с направлением

магнитных моментов вдоль одной из трех осей C_2 в базисной плоскости кристалла. Соответственно, образуются домены трех типов. Величина наблюдаемого дихроизма максимальна при ориентации вектора $\mathbf{E}^\omega$ падающего света вдоль и поперек одной из трех осей C_2 , что говорит о преимущественном образовании одного типа доменов, возможно, из-за анизотропии, наведенной механическими напряжениями.

В интервале температур 30–17 К дихроизм растет, а затем при дальнейшем охлаждении плавно уменьшается до величины, составляющей примерно 1/3 от максимальной. При этом направление максимального дихроизма не меняется. Такое поведение оптического линейного дихроизма согласуется с плавным переходом магнитной структуры в несовершенную геликоидальную фазу ниже температуры 13.5–19 К [2–4, 9] и с сосуществованием геликоидальной и коллинеарной фаз при самых низких температурах [4] и противоречит концепции флуктуирующих в интервале $\pm 10^\circ$ вблизи оси C_2 магнитных моментов железа в низкотемпературной фазе [11].

Рост линейного оптического дихроизма в области температур роста параметра порядка антиферромагнитной коллинеарной фазы в первом приближении объясняется изменением вероятностей переходов

1) из-за смешивания волновых функций разных штарковских уровней внутренним магнитным полем, возникающим на ионах неодима при магнитном упорядочении подсистемы железа, и

2) из-за изменения кристаллического поля, индуцированного спонтанной поляризацией и локальной стрикцией.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект FFUU- 2022–0003 Госзадания ИСАН) и частично (К. Н. Б., измерения дихроизма) при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-72-10132П).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Звездин, Г. П. Воробьев, А. М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **83**, 600 (2006).
2. P. Fisher, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov et al., J. Phys.: Condens. Matter **18**, 7975 (2006).
3. M. Janoschek, P. Fischer, J. Schefer et al., Phys. Rev. B **81**, 094429 (2010).
4. J. E. Hamann-Borrero, S. Partzsch, S. Valencia et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 267202 (2012).
5. N. I. Leonyuk and L. I. Leonyuk, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **31**, 179 (1995).
6. O. A. Alekseeva, E. S. Smirnova, K. V. Frolov et al., Crystals **12**, 1203 (2022).
7. E. P. Chukalina, D. Y. Kuritsin, M. N. Popova et al., Phys. Lett. A **322**, 239 (2004).
8. N. Tristan, R. Klingeler, C. Hess et al., J. Magn. Magn. Mater. **316**, e621 (2007).
9. K. V. Frolov, I. S. Lyubutin, O. A. Alekseeva et al., J. Alloys Compd. **909**, 164747 (2022).
10. Л. Е. Свистов, А. И. Смирнов, Л. А. Прозорова и др., Письма в ЖЭТФ **80**, 231 (2004).
11. S. Nakamura, T. Masuda, K. Ohgushi, and T. Katsufuji, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 084703 (2020).
12. K. N. Boldyrev, R. V. Pisarev, L. N. Bezmaternykh, and M. N. Popova, Phys. Rev. Lett. **109**, 267202 (2012).
13. M. N. Popova, E. P. Chukalina, T. N. Stanislavchuk et al., Phys. Rev. B **75**, 224435 (2007).
14. I. A. Gudim, E. V. Eremin, and V. L. Temerov, J. Cryst. Growth **312**, 2427 (2010).
15. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., ФНТ **36**, 640 (2010).
16. M. N. Popova, T. N. Stanislavchuk, B. Z. Malkin, and L. N. Bezmaternykh, Phys. Rev. Lett. **102**, 187403 (2009).

ОБ ОПРОКИДЫВАНИИ ПОДРЕШЁТОК В СПИРАЛЬНЫХ МАГНЕТИКАХ

С. К. Готовко ^{a,b*}, В. И. Марченко ^a

^a Институт физических проблем им. П.Л. Капицы Российской академии наук, 119334 Москва, Россия

^b Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 101000 Москва, Россия

Поступила в редакцию 13 марта 2023 г.,
после переработки 13 марта 2023 г.
Принята к публикации 21 марта 2023 г.

Показано, что при переходе опрокидывания подрешёток в обменных спиральных магнетиках LiCuVO_4 , LiCu_2O_2 и CuCrO_2 теряет устойчивость голдстоуновская мода.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой

DOI: 10.31857/S0044451023100097

EDN: XLCKDU

Обычно предвестником опрокидывания подрешёток в антиферромагнетиках является смягчение щели в спектре спиновых волн (см. рис. 1 а). Это правило, однако, нарушается в спиральных магнетиках LiCuVO_4 [1], LiCu_2O_2 [2], CuCrO_2 [3], в которых несоизмеримость возникает благодаря обменным взаимодействиям. В этих магнетиках имеется бесщелевая мода поворотов в спиновой плоскости. Во внешнем поле эта степень свободы динамически взаимодействует с поворотами ориентации самой плоскости, что препятствует ожидаемому падению частоты (см. рис. 1 б). При приближении же к критической точке со стороны больших полей спиновая плоскость ориентирована перпендикулярно магнитному полю и происходит расталкивание мод с конечными частотами. В итоге наблюдается привычное обращение в ноль частоты. В настоящем сообщении мы покажем, что особенность низкочастотного спектра при потере ориентационной устойчивости обменных спиральных магнетиков выясняется при учёте затухания.

Параметр порядка спиральной структуры можно представить в виде $\mathbf{s} = \boldsymbol{\mu} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) + \boldsymbol{\nu} \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$, где $\boldsymbol{\mu}$, $\boldsymbol{\nu}$ — взаимноортогональные антиферромагнитные единичные векторы, $\mathbf{q}$ — волновой вектор. Кинетическая энергия вращений такой спиновой

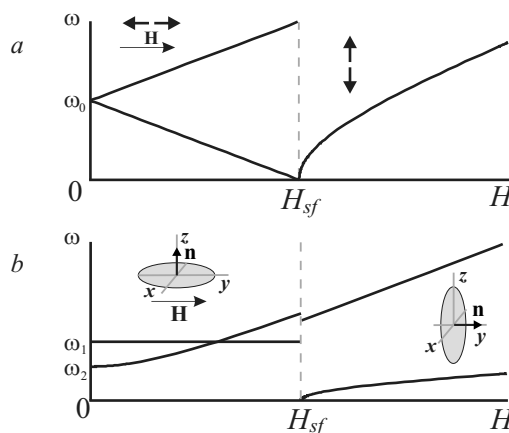


Рис. 1. Спектры АФМР при опрокидывании подрешёток в коллинеарном антиферромагнетике (а) и в спиральной структуре (б)

структуры и вклад магнитного поля $\mathbf{H}$ в плотность функции Лагранжа равны (см. [4])

$$L = \frac{\chi_{\perp}}{2\gamma^2} (\dot{\mathbf{n}} + \gamma[\mathbf{H} \cdot \mathbf{n}])^2 + \frac{\chi_{\parallel}}{2\gamma^2} (\dot{\boldsymbol{\theta}} \cdot \mathbf{n} + \gamma\mathbf{H} \cdot \mathbf{n})^2, \quad (1)$$

где $\dot{\boldsymbol{\theta}}$ — угловая скорость вращения, γ — гиромагнитное отношение, $\chi_{\parallel}$ и $\chi_{\perp}$ — компоненты тензора магнитной восприимчивости, параллельная и перпендикулярная к вектору $\mathbf{n} = [\boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{\nu}]$. В магнетиках [1–3] $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$. Это мы и будем предполагать ниже.

В планарных несоизмеримых структурах однородный поворот пары векторов $\boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\nu}$ при фиксированной ориентации $\mathbf{n}$ не приводит к изменению энергии. Релятивистские эффекты проявляются лишь

* E-mail: sofyaготовко@gmail.com

при поворотах вектора $\mathbf{n}$. Инварианты энергии анизотропии установлены в работах [1–3]:

$$2U_{an} = \beta_1(\mathbf{n}\mathbf{x})^2 + \beta_2(\mathbf{n}\mathbf{y})^2, \quad (2)$$

где $\mathbf{x}$, $\mathbf{y}$ — взаимно ортогональные единичные векторы в координатном пространстве, β_1, β_2 — положительные константы. Таким образом, вектор нормали к спиновой плоскости $\mathbf{n}$ в состоянии равновесия ориентирован вдоль оси $\mathbf{z} = [\mathbf{x}\mathbf{y}]$.

При лагранжевом построении динамики затухание учитывается введением диссипативной функции F , которая в рассматриваемом случае однородного движения спиновой структуры представляет собой инвариантную положительную квадратичную форму угловых скоростей:

$$2F = \alpha_1 \dot{n}_x^2 + \alpha_2 \dot{n}_y^2 + \alpha_3 \dot{n}_z^2 + \alpha_4 (\dot{\mu}_x^2 + \dot{\nu}_x^2) + \alpha_5 (\dot{\mu}_y^2 + \dot{\nu}_y^2) + \alpha_6 (\dot{\mu}_z^2 + \dot{\nu}_z^2), \quad (3)$$

где все константы α_i имеют релятивистскую природу и, вообще говоря, одного порядка величины.

Пространственной группой симметрии парамагнитного LiCuVO_4 является группа D_{2h}^{28} , LiCu_2O_2 — D_{2h}^{16} , CuCrO_2 — D_{3d}^5 . В первых двух случаях при спиновом упорядочении эти группы сохраняются в качестве пространственных групп обменного приближения [4]. В последнем же симметрия понижается за счёт потери зеркально-поворотной оси S_6 . При этом преобразование инверсии $I = (S_6)^3$ сохраняется. Пользуясь удобным описанием пространственных групп в книге [5], нетрудно установить, что пространственной группой обменного приближения в антиферромагнитном CuCrO_2 является подгруппа группы D_{3d}^5 — C_{2h}^3 . Заметим, что различия указанных групп в формулах (2) и (3) не проявляются.

Во внешнем поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$, меньшем поля опрокидывания $H_{sf} = \sqrt{\beta_2/(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})}$, выберем в качестве равновесного состояния $\boldsymbol{\mu} = \mathbf{x}$, $\boldsymbol{\nu} = \mathbf{y}$. Для малых отклонений $\delta\boldsymbol{\theta}$ от этого состояния получается следующая система уравнений¹⁾:

$$\begin{aligned} \chi_{\perp} \delta \ddot{\theta}_x + \gamma^2 (\alpha_2 + \alpha_6) \delta \dot{\theta}_x + \gamma^2 \beta_2 \delta \theta_x + \\ + (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) \gamma^2 H^2 \delta \theta_x + \chi_{\parallel} \gamma H \delta \dot{\theta}_z = 0, \\ \chi_{\perp} \delta \ddot{\theta}_y + \gamma^2 (\alpha_1 + \alpha_6) \delta \dot{\theta}_y + \gamma^2 \beta_1 \delta \theta_y = 0, \\ \chi_{\parallel} \delta \ddot{\theta}_z + \gamma^2 (\alpha_4 + \alpha_5) \delta \dot{\theta}_z - \chi_{\parallel} \gamma H \delta \dot{\theta}_x = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Её решения с конечными частотами имеют обычный осцилляторный вид $\delta\theta_k \propto \sin(\omega t + \varphi_k) e^{-\lambda t}$, где

ω — частота, λ — параметр затухания, φ_k — фазы. В линейном по параметрам α_i приближении получим

$$\begin{aligned} \omega_1 = \gamma \sqrt{\frac{\beta_1}{\chi_{\perp}}}, \lambda_1 = \frac{\gamma^2}{2\chi_{\perp}} (\alpha_1 + \alpha_6); \omega_2 = \gamma \sqrt{\frac{\beta_2}{\chi_{\perp}} + H^2}, \\ \lambda_2 = \frac{\gamma^2}{2\chi_{\perp}} (\alpha_2 + \alpha_6) + \frac{\gamma^2 H^2}{2(\beta_2 + \chi_{\perp} H^2)} (\alpha_4 + \alpha_5). \end{aligned}$$

Имеются также два решения с нулевой частотой. Решение $\delta\theta_z = \text{const}$, $\delta\theta_x = 0$ соответствует независимости энергии от угла поворота в плоскости спирали. И, наконец, решение вида $\delta\theta_{x,z} \propto e^{-\lambda t}$ демонстрирует неустойчивость ориентации спиновой структуры, поскольку величина

$$\lambda = \lambda_3 = \frac{\gamma^2 \eta (H_{sf}^2 - H^2)}{\chi_{\parallel} \eta H_{sf}^2 + H^2} (\alpha_4 + \alpha_5), \quad (5)$$

где $\eta = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})/\chi_{\perp}$, меняет знак в поле $H = H_{sf}$.

Таким образом, предвестником опрокидывания спиральной структуры служит стремление к нулю параметра затухания (5), которое приводит к полюсной особенности времени релаксации намагниченности ($\delta M_z \propto \delta \dot{\theta}_z$): $\tau = \lambda^{-1} \propto (H_{sf} - H)^{-1}$.

Финансирование. Работа С. К. Г. поддержана Программой фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Büttgen, H.-A. Krug von Nidda, L. E. Svistov, L. A. Prozorova, A. Prokofiev, W. Aßmus, Phys. Rev. **B76**, 014440 (2007)
2. Л. Е. Свистов, Л. А. Прозорова, А. М. Фарутин, А. А. Гишпиус, К. С. Охотников, А. А. Буш, К. Е. Каменцев, Э. И. Тищенко, ЖЭТФ **135**(6), 1151 (2009)
3. A. M. Vasiliev, L. A. Prozorova, L. E. Svistov, V. Tsurkan, V. Dziom, A. Shuvaev, A. Pimenov, and A. Pimenov, Phys. Rev. **B88**, 144403 (2013)
4. А. Ф. Андреев, В. И. Марченко, УФН **130**, 39 (1980)
5. Г. Я. Любарский, Теория групп и её применения в физике, ГИФМЛ, Москва (1958)

¹⁾ В данном случае, вывод линейных уравнений значительно упрощается благодаря тому, что первый член в (1) и энергия анизотропии (2) задают динамику коллинеарного антиферромагнетика [4], а второй член в (1) квадратичен по малым отклонениям $\propto (\delta\theta_z + \gamma H \delta n_y)^2$. Тем самым нет необходимости учитывать некоммутативность поворотов.

СТРУКТУРНЫЙ БЕСПОРЯДОК, ТЕПЛОЕМКОСТЬ И МАГНИТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В Cu_2FeVO_5

Ю. С. Гохфельд ^{a*}, Н. В. Казак ^{a**}, Н. А. Бельская ^b, М. С. Молокеев ^{a,c}, И. А. Гудим ^a,
О. А. Кондратьев ^d, Е. В. Еремин ^{a,c}, Ю. В. Князев ^a, Д. А. Великанов ^a,
С. Г. Овчинников ^{a,c}

^a Институт физики им. Л. В. Киренского ФИЦ КНЦ
Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

^b Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия

^c Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, Россия

^d Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

Поступила в редакцию 30 марта 2023 г.,
после переработки 3 июня 2023 г.
Принята к публикации 4 июня 2023 г.

Методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава получены монокристаллы людвигита Cu_2FeVO_5 . С помощью рентгеновской дифракции кристаллическая структура решена в деталях. Катионы структурно-разупорядочены в позициях М2, М3 и М4. Атомы кислорода разупорядочены в одной из пяти неэквивалентных позиций (О4). Мессбауэровские исследования показали, что ионы Fe^{3+} занимают четыре неэквивалентные позиции, связанные с различным искажением координационных октаэдров. В интервале температур $40 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ спектры представляют собой сумму квадрупольных дублетов. Измерения статической намагниченности выявили две магнитные особенности при $T_1 = 35 \text{ K}$ и $T_2 = 20 \text{ K}$ и спин-стекольные эффекты. Измерения теплоемкости в интервале 4–300 К не обнаружили аномалий, связанных с магнитными переходами.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой

DOI: 10.31857/S0044451023100103
EDN: XMUSFX

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования низкомарных магнетиков по праву считаются одним из центральных разделов магнетизма, в развитие которого большой вклад внесла Людмила Андреевна Прозорова [1–3]. Настоящая работа посвящена изучению оксидов с пониженной размерностью магнитной подсистемы. Аномальное поведение намагниченности, спонтанная поляризация, слабый ферромагнетизм, струк-

турные, спиновые и электронные переходы и другие кооперативные явления определяют растущий научный интерес к данным материалам.

В оксидоратах анионная подсистема состоит из «связанных» атомов кислорода, принадлежащих бор-кислородной группе, и «свободных» атомов кислорода. Сильная гибридизация $\text{O}(2p)$ – $\text{B}(2p)$ внутри бор-кислородных комплексов BO_3 или BO_4 обеспечивает структурное упорядочение в связанной анионной подсистеме. В то же время наличие свободных атомов кислорода открывает возможность для структурного разупорядочения и связанных с ними эффектов (структурные и сегнетоэлектрические фазовые переходы, катион-анионная проводимость

* E-mail: yugo@iph.krasn.ru

** E-mail: nat@iph.krasn.ru

Таблица 1. Катионный беспорядок в неэквивалентных позициях решетки людвигита

	M1	M2	M3	M4
Cu ₂ GaBO ₅ [4]	Cu(100 %)	Cu(34 %) + Ga(66 %)	Cu(100 %)	Cu(29 %) + Ga(71 %)
Cu ₂ AlBO ₅ [5]	Cu(86 %) + Al(14 %)	Cu(34 %) + Al(66 %)	Cu(88 %) + Al(12 %)	Cu(33 %) + Al(67 %)
Cu ₂ MnBO ₅ [6]	Cu(91 %) + Mn(9 %)	Cu(93 %) + Mn(7 %)	Cu(89 %) + Mn(11 %)	Cu(12 %) + Mn(88 %)
Cu ₂ FeBO ₅ [4]	Cu(100 %)	Cu(60 %) + Fe(40 %)	Cu(100 %)	Cu(20 %) + Fe(80 %)
Ni ₂ AlBO ₅ [7]	Ni(100 %)	Ni(50 %) + Al(50 %)	Ni(100 %)	Ni(25 %) + Al(75 %)
Co ₂ AlBO ₅ [8]	Co(81 %) + Al(19 %)	Co(55 %) + Al(45 %)	Co(70 %) + Al(30 %)	Co(46 %) + Al(54 %)
Co ₂ GaBO ₅ [9]	Co(100 %)	Co(84 %) + Ga(16 %)	Co(100 %)	Co(46 %) + Ga(54 %)

и т. д.).

Людвигиты, имеющие общую формулу $Me_2^{2+}Me^{3+}(BO_3)_2O_2$, относятся к семейству оксиборатов, в которых эффекты анионного и катионного разупорядочения существенно меняют параметры магнитной и электронной подсистем. Материалы кристаллизуются в ромбической симметрии (пр. гр. *Pbam*). Металлические ионы координированы шестью атомами кислорода и занимают четыре неэквивалентные кристаллографические позиции 2a, 2b, 4g, 4h, общепринятая нумерация которых M1, M2, M3, M4. В подавляющем большинстве гетерометаллических людвигитов позиции M2 и M4 являются структурно-разупорядоченными (табл. 1). Наивысшая степень структурного беспорядка наблюдается в позиции M2 и в некоторых случаях достигает 100 %.

В людвигитах катионное распределение является фактором, влияющим на способность системы достичь дальнего магнитного порядка. В Cu₂MnBO₅ магнитными и нейтронографическими методами обнаружен ферромагнитный порядок спинов ниже $T_N = 92$ K [6]. Соединение характеризуется умеренным катионным беспорядком (табл. 1). Спонтанная поляризация ($P = 35$ мКл · м⁻² при 5 K) и несоизмеримый антиферромагнитный порядок ниже $T_N = 120$ K найдены в катионно-упорядоченном Cu₂CrBO₅ [10]. В соединении Cu₂GaBO₅ наблюдался сложный неколлинеарный антиферромагнитный порядок при $T_N = 4.1$ K [11]. Низкая температура магнитного перехода приписана влиянию разупорядоченной катионной подрешетки.

Данная работа посвящена исследованию смешанного медно-железного людвигита Cu₂FeBO₅. Кристаллическая структура впервые была решена в работе [4]. Соединение обладает моноклинной симметрией (пр. гр. *P2₁/c*). Понижение симметрии вызвано кооперативным эффектом Яна–Теллера ионов Cu²⁺. Обнаружен аномально высокий эквивалентный параметр атомного смещения

$U_{eq}(O4) = 0.034(1) \text{ \AA}^2$ и установлен факт катионного разупорядочения по позициям M2 и M4 (табл. 1). Позднее в работах [12, 13] были проведены исследования магнитных свойств. Измерения динамической магнитной восприимчивости и эффекта Мессбауэра показали наличие трех магнитных аномалий [12]: при $T_N^{Fe} = 63$ K происходит замораживание магнитных моментов ионов железа; при $T_N^{Cu} = 35.7$ K устанавливается антиферромагнитный порядок спинов в медной подсистеме; при $T = 20$ K происходит связывание магнитных моментов Fe³⁺ и Cu²⁺ в единую трехмерную сеть и формирование состояния спинового стекла. Опираясь на результаты измерений магнитных и резонансных свойств, а также мессбауэровских исследований, в работе [13] было установлено, что Cu₂FeBO₅ испытывает переход в антиферромагнитное состояние при $T_N = 32$ K. На основе анализа квадрупольных расщеплений мессбауэровских спектров получены следующие распределения катионов Cu : Fe = M1(0.40 : 0.10), M2(0.30 : 0.20), M3, M4(0.30 : 0.70) [12] и Cu : Fe = M1(0.26 : 0.24), M2(0.01 : 0.49), M3(0.75 : 0.25), M4(0.99 : 0.01) [13]. Из сравнения заселенностей следует, что распределение металлических ионов сильно зависит от способа синтеза образцов.

Целью настоящего исследования стало изучение структурных и магнитных свойств монокристаллов Cu₂FeBO₅, полученных методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава на основе тримолибдата висмута. Элементный анализ образцов показал высокую степень катионной стехиометрии. Выполнены измерения монокристалльной дифракции, эффекта Мессбауэра, намагниченности и теплоемкости. Установлено, что ионы железа, находясь в высокоспиновом трехвалентном состоянии, занимают преимущественно позиции M2 и M4, создавая значительный катионный беспорядок. Этот беспорядок, в свою очередь, вызван разупорядочением анионной позиции O4. В соединении наблюдаются

два магнитных перехода при $T_1 = 35 \text{ K}$, $T_2 = 20 \text{ K}$ и дивергенция намагниченностей в режимах охлаждения в поле (FC) и без поля (ZFC) при $T < T_1$. Измерения теплоемкости не обнаружили особенностей, связанных с установлением дальнего магнитного порядка, что может быть следствием фрустраций обменных взаимодействий, вызванных катионным беспорядком.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Монокристаллы людовгита Cu_2FeBO_5 были выращены из раствора-расплава в системе

68 % масс. $(\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{CuO})$

32 % масс. $(4\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3)$.

Исходные реактивы общей массой 100 г сплавлялись в платиновом тигле объемом 100 cm^3 при температуре 1100°C . После трехчасовой выдержки при $T = 1000^\circ\text{C}$ раствор-расплав охлаждался до 925°C и далее медленно со скоростью $dT/dt = 1^\circ\text{C}/\text{сут}$ в течение двух суток. Затем раствор-расплав сливался. Выросшие на стенках тигля монокристаллы очищались путем травления в 20-процентном водном растворе азотной кислоты. Монокристаллы в виде прямоугольных параллелепипедов имели размеры до $1.0 \times 1.0 \times 10 \text{ mm}^3$.

Стехиометрия образца определялась методом микрофлуоресцентного анализа с использованием флуоресцентного спектрометра Bruker M4 Tornado. Режим работы спектрометра: анод Rh; ускоряющее напряжение 50 кВ; ток 300 мкА; фокусировка поликапиллярной линзой, формирующей пятно засветки диаметром 25 мкм. Проводились как интегральные измерения флуоресцентных спектров с картированием всей поверхности образца с шагом 35 мкм и временем накопления в точке 80 мс с последующим усреднением, так и в одной точке образца со временем накопления 150 с. Для получения количественных данных усредненные по поверхности образца и измеренные в одной точке спектры анализировались с использованием программного обеспечения Tornado M4. С учетом предварительной калибровки спектрометра погрешность определения содержания основных элементов составляет около 0.5 %, состав примесей с содержанием меньше 0.5 % определяется качественно.

Интенсивности от монокристалла Cu_2FeBO_5 размером $0.1 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}^3$ были измерены при $T = 296(2) \text{ K}$ с использованием монокристалльного дифрактометра SMART APEX II (Bruker AXS, аналитическое оборудование Красноярского цен-

тра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН), оснащенного CCD-детектором, графитовым монохроматором и MoK_α -излучением. Матрица ориентации и параметры ячейки определены и уточнены для набора из 7361 отражений. Пространственная группа определялась из статистического анализа интенсивностей всех отражений. Поглощение учтено с помощью программы SADABS. Структура расшифрована прямыми методами по пакету SHELXS и уточнена в анизотропном подходе по программе SHELXL [14]. Структурные тесты на наличие недостающих элементов симметрии и возможных пустот были проведены с использованием программы PLATON [15]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CSD No. 2252248).

Анализ локальных искажений координационных октаэдров проведен в рамках модели точечных зарядов путем расчета главной компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП) [16]

$$V_{zz} = 2e \sum_i \frac{3 \cos^2 \varphi_i - 1}{r_i^3}, \quad (1)$$

где φ_i — угол между главной осью октаэдра и направлением на i -й атом кислорода, r_i — соответствующее межионное расстояние катион–анион.

Валентные состояния ионов железа определены методом сумм валентных связей [17]:

$$v_i = \sum_j \exp \frac{R_0 - r_{ij}}{b}, \quad (2)$$

где r_{ij} — длина ij -связи [Å], параметр $R_0 = 1.759 \text{ Å}$ и $R_0 = 1.734 \text{ Å}$ для Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно, постоянная $b = 0.37 \text{ Å}$.

Мессбауэровские спектры исследуемого образца получены на спектрометре MC-1104Ем в геометрии пропускания с радиоактивным источником $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ при температурах 4, 40, 300 К. Для низкотемпературных измерений использовался криостат замкнутого цикла Гиффорда–МакМагона в геометрии пропускания. Изомерные сдвиги мессбауэровских спектров измеряли относительно стандартного металлического поглотителя $\alpha\text{-Fe}$. Сверхтонкие параметры получены методом наименьших квадратов в предположении лоренцевой формы линий. Обработка была выполнена в два этапа. На первом этапе определялись возможные неэквивалентные позиции железа в образце с помощью расчета распределений вероятностей сверхтонких полей. В соответствии с полученными результатами формировался предварительный модельный спектр. На следующем этапе модельный спектр подгонялся к экспериментально-

Таблица 2. Результаты рентгено-флуоресцентного анализа поверхности образца (map integrated spectrum)

Элемент	Атомный номер	Серия	Кол-во	Вес. %	Норм. вес. %	Норм. ат. %
Mn	25	K-серия	17888	0.023442	0.02385192	0.02648106
Ca	20	K-серия	1270	0.006286	0.00639568	0.00973342
Cu	29	K-серия	36584050	68.47264	69.6703074	66.8720291
Fe	26	K-серия	25734015	29.77858	30.299445	33.0917564
Сумма				98.28095	100	100

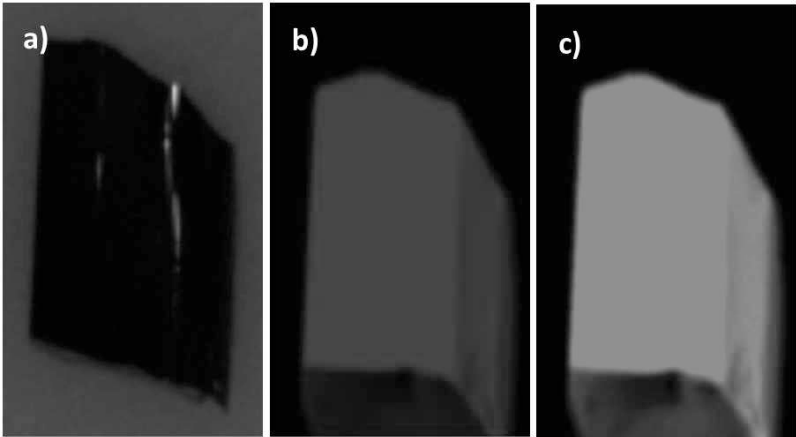


Рис. 1. (В цвете онлайн) Изображение монокристалла Cu_2FeBO_5 (a) и соответствующее картирование Cu (b) и Fe (c) по поверхности

му при варьировании всего набора сверхтонких параметров методом наименьших квадратов в линейном приближении.

Измерение теплоемкости выполнены на монокристалле массой 10.66 мг с использованием коммерческой платформы PPMS-9 (Quantum Design) (оборудование Красноярского центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН). Измерения намагниченности проведены с использованием SQUID-магнетометра [18, 19] в интервале температур $T = 4\text{--}300\text{ К}$ в поле 200 Э в режимах FC и ZFC. С целью минимизировать влияние магнитной анизотропии, измерения выполнены на порошке из монокристаллов общей массой 162 мг.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Изображения элементного картирования Cu и Fe, полученные методом микрорентгеновской флуоресцентной спектроскопии, а также нормированные атомные концентрации образца Cu_2FeBO_5 приведены на рис. 1 и в табл. 2. Анализ показал однородность распределения металлических ионов и высокую стехиометрию образца: отношение металлических атомов составляет $\text{Cu} : \text{Fe} = 2.02 \pm 0.02$.

Основные кристаллографические параметры и результаты уточнения структур, а также значения координат, заселенностей позиций, эквивалентных тепловых параметров и основные величины межатомных расстояний приведены в табл. 3–6. Параметры решетки $a = 3.1217(3)\text{ \AA}$, $b = 12.0292(13)\text{ \AA}$, $c = 9.4813(10)\text{ \AA}$, $\beta = 97.045(2)^\circ$, $V = 353.35(6)\text{ \AA}^3$ находятся в хорошем согласии с данными работы [4].

Атомы металлов имеют октаэдрическое кислородное окружение и занимают узлы M1 (2b), M2 (2c), M3 (4e) и M4 (4e) (рис. 2a). Атомы кислорода O2, O3 и O5 координируют бор, формируя изолированные планарные треугольные анионы $(\text{BO}_3)^{3-}$. Оставшиеся два атома, O1 и O4, являются «свободными» и координируют металлические ионы. В результате уточнения установлено, что позиция O4, для которой ранее был обнаружен большой тепловой параметр U_{eq} [4], расщепляется на две, O4A и O4B, с межионным расстоянием $0.4604(56)\text{ \AA}$.

Атомы Cu и Fe структурно-разупорядочены в позициях M2, M3, M4 с вероятностями $\text{Cu} : \text{Fe} = 0.496 : 0.504, 0.926 : 0.074, 0.328 : 0.672$ соответственно. Таким образом, катионная подсистема Cu_2FeBO_5 представлена двумя подрешетками. Первая сформирована ионами Cu^{2+} в позициях

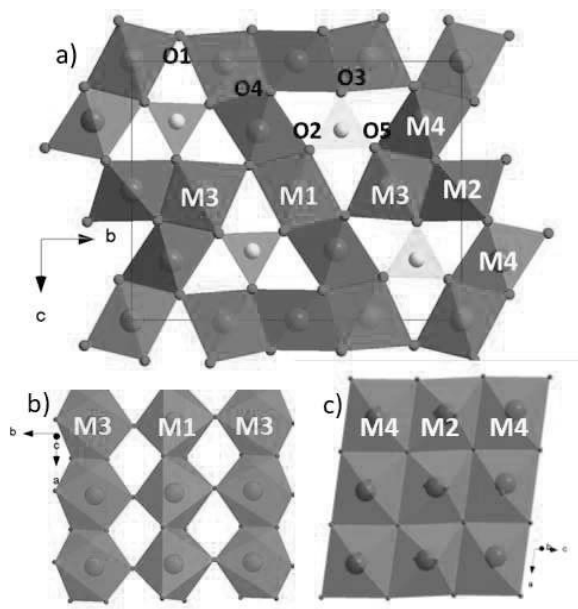


Рис. 2. (В цвете онлайн) *a*) Кристаллическая структура Cu_2FeBO_5 в проекции на bc -плоскость. Симметрично неэквивалентные позиции, занятые металлическими ионами, обозначены M1, M2, M3, M4. Неэквивалентные кислородные позиции обозначены как O1, O2, O3, O4, O5. Желтые треугольники — бор-кислородные группы. *b* и *c*) Структурно-упорядоченная и структурно-разупорядоченная магнитные подсистемы, сформированные ионами Cu^{2+} (позиции M1 и M3) и $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (M2 и M4) соответственно

M1 и M3 и характеризуется высокой степенью структурного порядка (рис. 2*b*). Вторая состоит из ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} , структурно-разупорядоченных по позициям M2 и M4 (рис. 2*c*). Октаэдры M2O_6 и M4O_6 , соединяясь по общему ребру (через атомы O4), формируют триаду M4–M2–M4 с наименьшим межионным расстоянием.

Расщепление кислородной позиции O4 приводит к изменению локального окружения переходных металлов и искажению связанных с ними октаэдров MeO_6 . Разупорядочение кислородной позиции может носить как динамический, так и статический характер. Для статически разупорядоченной позиции O4 имеются два набора локальных окружений для каждого из металлических узлов (M2A, M2B, M3A, M3B, M4A и M4B), в то время как для динамического беспорядка появляется большое число неэквивалентных окружений, характеризующихся разной степенью искажения координационных октаэдров.

Сравнение величин V_{zz} показывает, что наибольшие локальные искажения координационных октаэдров соответствуют статически разупорядоченной анионной подсистеме. Такое разупорядочение можно рассматривать как случайное распределе-

ние единичных ячеек, в которых атомы кислорода упорядочены по позиции либо O4A, либо O4B. Выраженное смещение атомов O4B в направлении атома в позиции M4 приводит к значительному сокращению соответствующей длины связи $\text{M4–O4B} = 2.0146(35) \text{ \AA}$ и одновременному удлинению связи $\text{M2–O4B} = 2.5132(39) \text{ \AA}$. Обратный эффект наблюдается для атомов кислорода, занимающих позицию O4A, которые смещены в направлении атома в позиции M2, вызывая удлинение связи $\text{M4–O4A} = 2.6489(40) \text{ \AA}$. Наиболее регулярное кислородное окружение возникает на узлах M2A и M4B (табл. 7). Этим же узлам отвечает наименьшая длина связи и, следовательно, наибольшее зарядовое состояние ионов Fe ($2.84+$ и $2.73+$). Самые сильные локальные искажения возникают на узлах M1, M3A и M3B, занятых ионами Cu^{2+} . Симметричное окружение иона Cu^{2+} с вырожденным основным состоянием не соответствует минимуму энергии. Вырождение снимается эффектом Яна–Теллера. Аномальное увеличение длин связи и высокие значения V_{zz} на узлах M2B и M4A с большой вероятностью могут быть отнесены ионам Cu^{2+} в этих позициях. Из проведенного анализа следует, что единичная ячейка может содержать два типа триад: $\text{Fe}(4\text{A})\text{–Fe}(2\text{A})\text{–Cu}(4\text{A})$ и $\text{Fe}(4\text{B})\text{–Cu}(2\text{B})\text{–Fe}(4\text{B})$ (рис. 3). Случайное распределение таких триад в решетке создает эффект катионного беспорядка с факторами заполнения $\text{Cu2} : \text{Fe2} = 0.5 : 0.5$ и $\text{Cu4} : \text{Fe4} = 0.25 : 0.75$, которые близки к экспериментально обнаруженным заселенностям ($0.496 : 0.504$ и $0.328 : 0.672$ соответственно).

Мессбауэровский спектр Cu_2FeBO_5 (рис. 4*a*), измеренный при комнатной температуре, может быть удовлетворительно аппроксимирован суммой четырех квадрупольных дублетов (табл. 8). Сверхтонкие параметры хорошо согласуются с данными предыдущих исследований [12, 13]. Величины изомерных сдвигов $IS = 0.356\text{--}0.454 \text{ мм/с}$ характерны для ионов Fe^{3+} , находящихся в высокоспиновом состоянии в октаэдрическом кислородном окружении. В отличие от рентгеновской дифракции, которая относится к интегральным методам исследования, мессбауэровская спектроскопия обладает высокой селективностью и гораздо более чувствительна к локальному окружению атомов железа. Дискретный набор квадрупольных расщеплений указывает на наличие нескольких неэквивалентных по локальному окружению позиций. Квадрупольное расщепление $QS1 = 2.04 \text{ мм/с}$ свидетельствует о том, что ионы Fe^{3+} занимают сильно искаженный октаэдрический узел. Малая площадь данной компонен-

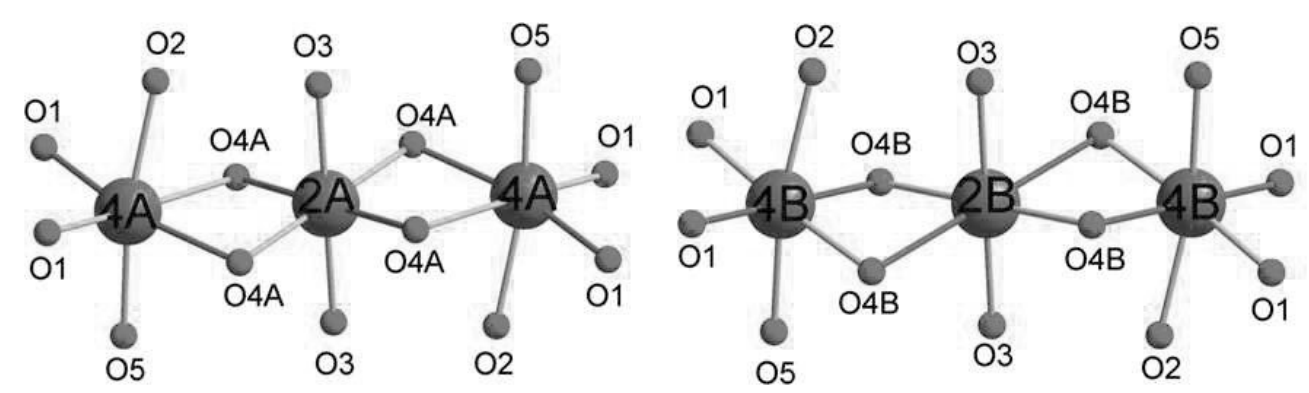


Рис. 3. (В цвете онлайн) Координационное окружение металлических ионов в статически разупорядоченной подструктуре Cu_2FeBO_5 : единичная ячейка упорядочена по кислородным позициям O4A (a) и O4B (b). Цветом показано аксиальное удлинение октаэдров

Таблица 3. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения структуры Cu_2FeBO_5

Химическая формула	Cu_2FeBO_5
Молекулярный вес	273.735
Температура, К	296(2)
Пространственная группа, Z	$P21/c$, 4
a , Å	3.1217(3)
b , Å	12.0292(13)
c , Å	9.4813(10)
β	97.045(2)°
V , Å ³	353.35(6)
ρ_{calc} , г/см ³	5.146
μ , мм ^{−1}	15.870
Измеренные отражения	7361
Независимые отражения	1964
Отражения с $F > 4\sigma(F)$	1913
$2\theta_{\text{max}}$	78.058°
h, k, l — пределы измерений	$-5 \leq h \leq 5$; $-20 \leq k \leq 20$; $-16 \leq l \leq 16$
R_{int}	0.0460
Обработка F^2	$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0221P)^2 + 0.3824P]$, где $P = \max(F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Число параметров обработки	93
$R1[F_0 > 4\sigma(F_0)]$	0.0286
$wR2$	0.0709
G_{oof}	1.243
$\Delta\rho_{\text{max}}$, e/Å ³	1.358
$\Delta\rho_{\text{min}}$, e/Å ³	−1.444
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	< 0.001
Коэффициент экстинкции (SHELXL 2014/7)	0.145(5)

Таблица 4. Координаты атомов, параметры изотропного смещения (U_{eq}) и фактор заполнения позиций (S.O.F.) Cu_2FeBO_5

	x	y	z	U_{eq}	S.O.F.
Cu1	0.5000	0.5000	0.5000	0.00664(8)	1
Cu2	0.0000	0.5000	0.0000	0.00643(10)	0.496(13)
Fe2	0.0000	0.5000	0.0000	0.00643(10)	0.504(13)
Cu3	0.45983(7)	0.28020(2)	0.00811(2)	0.00713(8)	0.926(8)
Fe3	0.45983(7)	0.28020(2)	0.00811(2)	0.00713(8)	0.074(8)
Cu4	0.06522(8)	0.61849(2)	0.72898(3)	0.00725(8)	0.328(9)
Fe4	0.06522(8)	0.61849(2)	0.72898(3)	0.00725(8)	0.672(9)
B	0.9623(6)	0.36378(15)	0.7330(2)	0.0070(3)	1
O1	0.5351(5)	0.64474(10)	0.59838(15)	0.0097(2)	1
O2	0.9620(4)	0.46083(10)	0.65647(13)	0.0081(2)	1
O3	0.0149(5)	0.36493(10)	0.87986(14)	0.0089(2)	1
O4A	0.5319(12)	0.4265(3)	0.1035(4)	0.0080(4)	0.503(5)
O4B	0.4201(12)	0.4154(3)	0.1277(4)	0.0080(4)	0.497(5)
O5	0.9084(5)	0.23690(11)	0.16530(14)	0.0094(2)	1

Таблица 5. Параметры анизотропного смещения Cu_2FeBO_5

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cu1	0.00849(13)	0.00456(13)	0.00626(13)	−0.00101(7)	−0.00154(9)	0.00044(8)
Cu2	0.00819(15)	0.00445(14)	0.00623(15)	−0.00041(8)	−0.00076(10)	0.00096(8)
Fe2	0.00819(15)	0.00445(14)	0.00623(15)	−0.00041(8)	−0.00076(10)	0.00096(8)
Cu3	0.00986(11)	0.00403(11)	0.00664(11)	−0.00085(5)	−0.00239(7)	0.00098(6)
Fe3	0.00986(11)	0.00403(11)	0.00664(11)	−0.00085(5)	−0.00239(7)	0.00098(6)
Cu4	0.00954(12)	0.00457(11)	0.00692(11)	−0.00110(6)	−0.00189(7)	0.00030(6)
Fe4	0.00954(12)	0.00457(11)	0.00692(11)	−0.00110(6)	−0.00189(7)	0.00030(6)
B	0.0079(6)	0.0056(6)	0.0070(6)	0.0007(5)	−0.0010(5)	−0.0003(5)
O1	0.0129(5)	0.0044(5)	0.0105(5)	−0.0002(4)	−0.0042(4)	0.0000(4)
O2	0.0113(5)	0.0041(4)	0.0079(5)	0.0005(3)	−0.0024(4)	−0.0008(3)
O3	0.0131(5)	0.0063(5)	0.0065(5)	−0.0001(3)	−0.0021(4)	0.0014(4)
O4A	0.0102(13)	0.0053(8)	0.0075(11)	−0.0001(7)	−0.0024(7)	0.0007(8)
O4B	0.0102(13)	0.0053(8)	0.0075(11)	−0.0001(7)	−0.0024(7)	0.0007(8)
O5	0.0147(5)	0.0052(4)	0.0073(5)	0.0002(4)	−0.0031(4)	0.0019(4)

ты ($A1 = 5\%$) свидетельствует о нетипичном (случайном) распределении ионов Fe^{3+} в данной позиции. Такая компонента наблюдалась ранее в спектрах Ni_2FeBO_5 ($QS = 1.93$ мм/с, $A = 6\%$) [20] и $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$, $0.0 < x \leq 1.0$ ($QS = 1.96\text{--}1.92$ мм/с, $A = 20\text{--}10\%$) [21]. Спектральная компонента D4, характеризующаяся малым квадрупольным расщеплением $QS4 = 0.62$ мм/с, может быть приписана ионам железа в наиболее регулярном лиганд-

ном окружении. Наиболее вероятное распределение ионов Fe^{3+} соответствует умеренно искаженным октаэдрическим узлам с квадрупольным расщеплением в интервале 0.8–1.2 мм/с. В предположении, что в магнитных диэлектриках валентный вклад в градиент электрического поля мал и лигандный вклад является основным, квадрупольное расщепление на ядрах Fe будет пропорционально главной компоненте тензора ГЭП, создаваемого атомами кисло-

Таблица 6. Основные межатомные расстояния в Cu_2FeBO_5

Связь	Длина связи, Å
Cu1–O1	$2 \times 1.9719(13)$
Cu1–O2	$4 \times 1.9945(12)$
Cu2 Fe2–O3	$2 \times 1.9881(13)$
Cu2 Fe2–O4A/O4B	$2.0253(36)/1.9575(36)$
Cu2 Fe2–O4A/O4B	$2 \times 2.0571(39)/2.5132(39)$
Cu3 Fe3–O1	$1.9180(13)$
Cu3 Fe3–O3	$2.0081(14)$
Cu3 Fe3–O3	$2.4570(15)$
Cu3 Fe3–O4A/O4B	$1.9788(36)/1.9951(37)$
Cu3 Fe3–O5	$1.9853(14)$
Cu3 Fe3–O5	$2.4668(16)$
Fe4 Cu4–O1	$1.9670(14)$
Fe4 Cu4–O1	$2.0567(16)$
Fe4 Cu4–O2	$2.0295(12)$
Fe4 Cu4–O5	$2.0043(14)$
Fe4 Cu4–O4A/O4B	$1.9767(36)/2.0146(35)$
Fe4 Cu4–O4A/O4B	$2.6489(40)/2.1939(40)$
B–O2	$1.3745(22)$
B–O3	$1.3820(23)$
B–O5	$1.3713(22)$

рода в месте расположения данного иона. Используя рассчитанные величины V_{zz} для различных локальных атомных конфигураций, можно приписать спектральные компоненты кристаллографическим позициям (табл. 8). Суммарная площадь дублетов D2 (36 %) и D3 (43 %) близка к фактору заполнения неэквивалентной позиции M4 атомами Fe, определенному из данных рентгеновской дифракции (примерно 67 %), и соответствует теоретическому заполнению данного узла при статическом беспорядке (75 %).

В работе [12] сообщалось о заметном уширении мессбауэровских линий при $T < 60$ K, связанном с эффектами релаксации и с замораживанием магнитных моментов Fe. На рис. 4b приведен спектр Cu_2FeBO_5 , измеренный при $T = 40$ K. В отличие от результатов работы [12], профиль исследуемого нами образца по-прежнему описывается суммой четырех компонент с заселенностями $D1 : D2 : D3 : D4 = 6 : 38 : 42 : 14$ и свидетельствует о парамагнитном состоянии ионов Fe^{3+} при данной температуре.

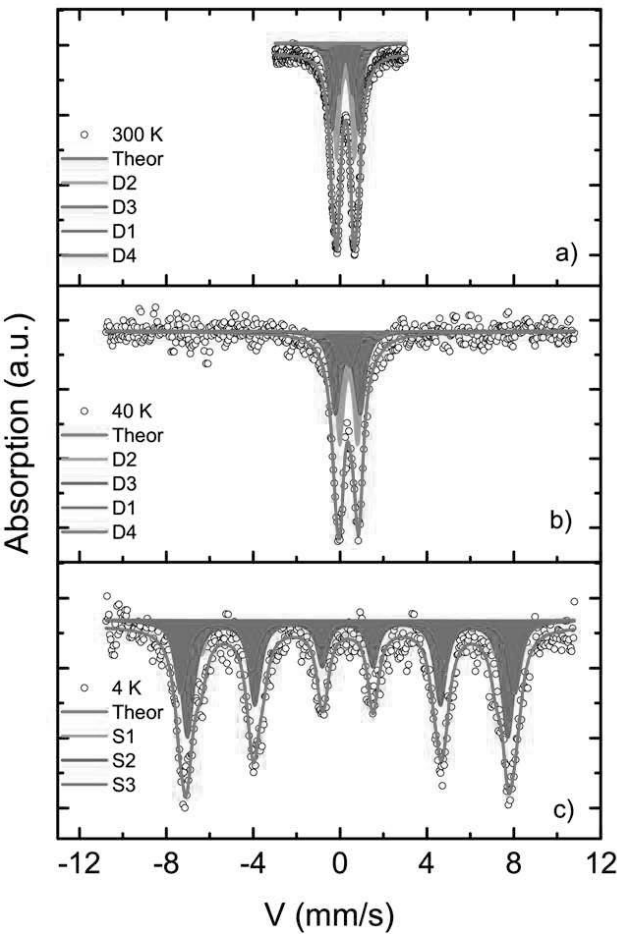


Рис. 4. Мессбауэровские спектры Cu_2FeBO_5 , измеренные при температурах 300 K (a), 40 K (b) и 4 K (c)

При температуре $T = 4$ K наблюдается зеемановское расщепление линий (рис. 4c). Спектр аппроксимируется суммой трех секстетов. Соотнесение компонент в магнитоупорядоченной области компонентам в парамагнитном режиме выполнено с использованием площадей. В результате секстетам S2, S3, S4 соответствуют заселенности 0.33, 0.53, 0.14. Величины IS возрастают и типичны для ионов Fe^{3+} . Величины сверхтонких полей на ядрах железа $H_{hf} = 479$ (S1), 459 (S2), 421 (S3) кЭ. Среднее сверхтонкое поле, наблюдаемое в нашем образце Cu_2FeBO_5 , $\langle H_{hf} \rangle = 460$ кЭ близко к величине 469 кЭ, приведенной в работе [12], но значительно меньше найденных в Co_2FeBO_5 (508 кЭ) [21] или Fe_3BO_5 (500 кЭ) [22]. Последнее является признаком неполного магнитного насыщения Fe-подрешетки, связанного, вероятно, с фрустрациями обменных взаимодействий, вызванных катионным беспорядком.

Температурные зависимости намагниченности Cu_2FeBO_5 , измеренные в поле 200 Э, представлены

Таблица 7. Средняя длина связи, главная компонента тензора ГЭП и валентное состояние ионов железа в неэквивалентных узлах решетки в Cu_2FeBO_5

	M1	M2A	M3A	M4A	M2B	M3B	M4B
$\langle \text{Me-O} \rangle, \text{\AA}$	2.1287	2.0235	2.1357	2.1139	2.1529	2.1384	2.0443
$V_{zz}, e/\text{\AA}^3$	-0.440	-0.030	-0.499	-0.271	-0.535	-0.519	-0.087
Валентное состояние Fe		2.84		2.57	2.42		2.73

Таблица 8. Параметры сверхтонкой структуры Cu_2FeBO_5 : IS — изомерный химический сдвиг относительно $\alpha\text{-Fe}$ (± 0.005 мм/с), H_{hf} — сверхтонкое поле (± 3 кЭ), QS — квадрупольное расщепление (± 0.01 мм/с), W — ширина линии на полувысоте (± 0.01 мм/с), A — площадь спектральной компоненты ($\pm 3\%$), Site — принадлежность кристаллографической позиции

T, K	Компоненты	$IS, \text{мм/с}$	$H_{hf}, \text{кЭ}$	$QS, \text{мм/с}$	$W, \text{мм/с}$	$A, \%$	Site
300	D1	0.454		2.04	0.63	5	3
	D2	0.356		1.20	0.37	36	4A
	D3	0.359		0.81	0.34	43	4B
	D4	0.358		0.62	0.29	16	2A
40	D1	0.475		2.74	0.92	6	
	D2	0.461		1.15	0.54	38	
	D3	0.501		0.82	0.43	42	
	D4	0.348		0.50	0.56	14	
4	S2	0.467	479	-0.02	0.66	33	
	S3	0.457	459	0	0.57	53	
	S4	0.490	421	0.00	0.42	14	

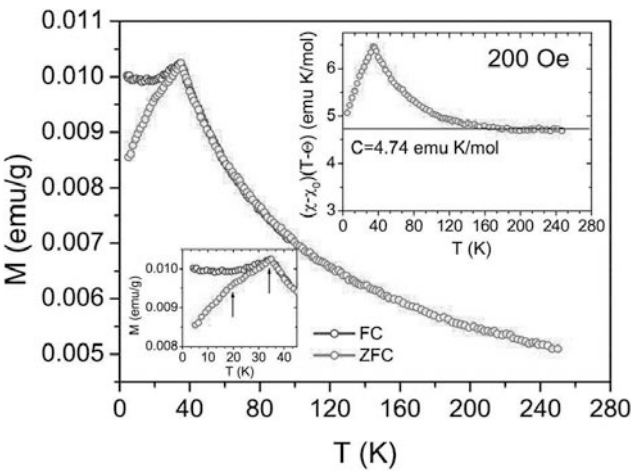


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности Cu_2FeBO_5 , измеренные в поле 200 Э в режимах FC и ZFC. На нижней вставке показана область магнитных переходов в увеличенном масштабе. Стрелки указывают на магнитные аномалии. На верхней вставке: приведена зависимость функции $(\chi - \chi_0)(T - \Theta)$ от T . Сплошная линия соответствует постоянной Кюри

на рис. 5. Максимум намагниченности наблюдается при температуре $T_1 = 35$ К, ниже которой FC- и ZFC-кривые расходятся. При $T < T_1$ FC-намагниченность стремится к постоянной величине, а ZFC-кривая показывает изменение угла наклона при $T_2 = 20$ К (нижняя вставка к рис. 5). Две особенности, подобные тем, что обнаружены в наших экспериментах, ранее наблюдались в измерениях динамической магнитной восприимчивости Cu_2FeBO_5 ($T_N^{\text{Cu}} = 35.7$ К и $T = 20$ К) [12]. Высокотемпературная особенность при $T_N^{\text{Fe}} = 63$ К, приписанная замерзанию магнитных моментов Fe-подсистемы [12], не обнаруживается в наших магнитных измерениях.

При высоких температурах магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри – Вейсса

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}. \tag{3}$$

где χ_0 — не зависящий от температуры вклад, C — константа Кюри, Θ — парамагнитная темпе-

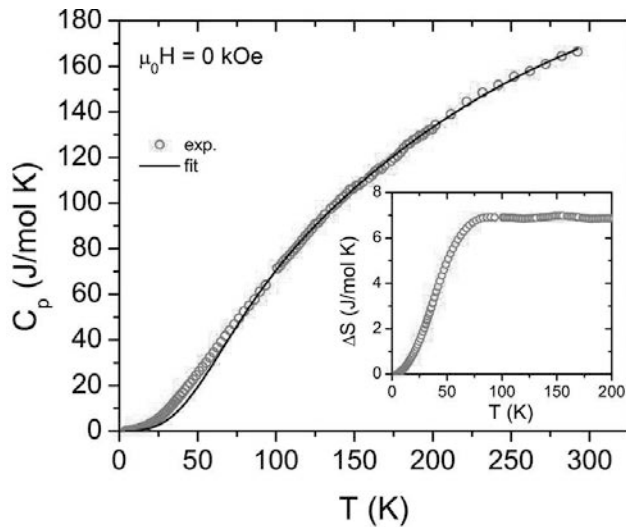


Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости монокристалла Cu_2FeBO_5 . Сплошной линией показана аппроксимация решеточного вклада в теплоемкость. На вставке: энтропия как функция температуры

ратура Кюри. Не зависящий от температуры вклад $\chi_0 = \chi_{dia} + \chi_{VV}$ представляет сумму диамагнитного вклада, полученного путем суммирования отрицательных констант Паскаля ($\chi_{dia} = -35 \cdot 10^{-6}$, $-12 \cdot 10^{-6}$, $-10 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$ для $(\text{BO}_3)^{3-}$, Cu^{2+} , Fe^{3+} соответственно [23]) и положительного ван-Флековского вклада, определенного для иона Cu^{2+} в кубическом кристаллическом поле как $\chi_{VV} \approx 50 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$ [24]. Обработка экспериментальных данных при $T > 180 \text{ K}$ с учетом вклада $\chi_0 = 0.3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль}$ дает большую по модулю и отрицательную по знаку температуру Кюри $\Theta = -429 \text{ K}$. Полученное значение Θ значительно выше значений, полученных другими авторами (-178 K [12] и -384 K [13]). При $T < 160 \text{ K}$, т.е. заметно выше температуры магнитного перехода, магнитная восприимчивость отклоняется от закона Кюри–Вейсса, что свидетельствует о проявлении корреляций ближнего магнитного порядка (верхняя вставка к рис. 5). При $T < T_1$ преобладают корреляции с антиферромагнитным обменным взаимодействием. Значение константы Кюри C , приведенное на верхней вставке к рис. 5, дает величину эффективного магнитного момента $\mu_{eff} = 6.16 \mu_B/\text{форм. ед.}$, которая хорошо согласуется с теоретическим значением

$$\mu_{eff} = \sqrt{2\mu_{\text{Cu}}^2 + \mu_{\text{Fe}}^2} = 6.4 \mu_B/\text{форм. ед.} \quad (4)$$

в предположении высокоспиновых состояний ионов Cu^{2+} ($S = 1/2$), Fe^{3+} ($S = 5/2$) и g -фактора $g = 2$.

На рис. 6 приведена температурная зависимость теплоемкости монокристалла Cu_2FeBO_5 , измеренная в нулевом магнитном поле. Важным экспериментальным наблюдением является то, что магнитные переходы при T_1 и T_2 , найденные из измерений статической намагниченности, не проявляются аномалиями на температурной зависимости теплоемкости, которая представляет собой монотонно меняющуюся функцию во всем интервале измерений.

Величина теплоемкости при комнатной температуре равна $166.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$, что значительно ниже термодинамического предела Дюлонга–Пти $3Rz = 224.5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$, где R — универсальная газовая постоянная, z — число атомов на формульную единицу. Магнитный вклад в теплоемкость получен при вычитании решеточного вклада C_{latt} , который аппроксимировался функцией Дебая–Эйнштейна. Температура Дебая определена равной $\Theta_D = 398 \pm 20 \text{ K}$. Насыщение магнитного вклада в энтропию происходит при $T \approx 100 \text{ K}$, $S_{mag} \approx 7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$ (вставка к рис. 6), что значительно ниже теоретического значения

$$S_{mag} = 2R \ln(2S_{\text{Cu}} + 1) + R \ln(2S_{\text{Fe}} + 1) = 24.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}. \quad (5)$$

Отсутствие аномалий, связанных с установлением дальнего магнитного порядка и малая величина S_{mag} могут свидетельствовать о наличии фрустраций обменных взаимодействий и формировании ближнего порядка при более высоких температурах.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Недавние эксперименты по нейтронной дифракции на Cu_2GaBO_5 обнаружили, что при $T_N = 4.1 \text{ K}$ в системе формируется соизмеримый антиферромагнитный порядок с магнитным вектором распространения $\mathbf{q}_m = (0.45, 0, -0.7)$ [11]. Магнитная подсистема состоит из двух подрешеток, первая из которых сформирована структурно-упорядоченными ионами Cu^{2+} в позициях M1 и M3, а вторая — структурно-разупорядоченными ионами Cu^{2+} и Ga^{3+} в позициях M2 и M4. Магниторазбавленная подрешетка либо не участвует в антиферромагнитном упорядочении, оставаясь в парамагнитном состоянии ниже T_N , либо наследует антиферромагнитные корреляции упорядоченной подрешетки из-за малого числа обменных связей вследствие катионного беспорядка. В отсутствие внешнего поля такая неупорядоченная подрешетка не вносит существенного вклада в магнитную энергию системы, позволяя сформировать

Таблица 9. Длины связей в катионном окружении атомов кислорода в Cu_2FeBO_5 . Жирным шрифтом показаны средние длины связей

Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
O1–Cu1	1.9719(13)	O2–Cu1	1.9945(12)	O3–Cu2 Fe2	1.9881(13)
O1–Cu3	1.9180(13)	O2–Cu1	2.4197(13)	O3–Cu3	2.0081(14)
O1–Fe4 Cu4	1.9670(14)	O2–Fe4 Cu4	2.0295(12)	O3–Cu3	2.4570(15)
O1–Fe4 Cu4	2.0567(16)	O2–B	1.3745(22)	O3–B	1.3820(23)
⟨O1–Cation⟩	1.9784	⟨O2–Cation⟩	1.9546	⟨O3–Cation⟩	1.9588
O4A–Cu2 Fe2	2.0253(36)	O4B–Cu2 Fe2	1.9575(36)	O5–Cu3	1.9853(14)
O4A–Cu2 Fe2	2.0571(39)	O4B–Cu2 Fe2	2.5132(39)	O5–Cu3	2.4668(16)
O4A–Cu3	1.9788(36)	O4B–Cu3	1.9951(37)	O5–Fe4 Cu4	2.0043(14)
O4A–Fe4 Cu4	1.9767(36)	O4B–Fe4 Cu4	2.0146(35)	O5–B	1.3713(22)
O4A–Fe4 Cu4	2.6489(40)	O4B–Fe4 Cu4	2.1939(40)		
⟨O4A–Cation⟩	2.1374	⟨O4B–Cation⟩	2.1349	⟨O5–Cation⟩	1.9569

дальний порядок в структурно- и магнитно-упорядоченной подрешетке спинов Cu^{2+} , что подтверждается наблюдением λ -аномалии на температурной зависимости теплоемкости. Во внешнем поле поляризация спинов неупорядоченной подрешетки приводит к подавлению дальнего порядка в упорядоченной подрешетке.

Высокая и отрицательная величина $\Theta = -429\text{ K}$, найденная в Cu_2FeBO_5 , указывает на большой масштаб антиферромагнитных взаимодействий. В то же время отсутствие аномалий теплоемкости, связанных с магнитными переходами, свидетельствует о том, что дальний магнитный порядок не формируется. Такое поведение указывает на подавление обменных взаимодействий вследствие, вероятно, сильных фрустраций. Сравнение величин Θ для Cu_2FeBO_5 и Cu_2GaBO_5 (-60 K) [5, 11] показывает, что замещение немагнитных ионов Ga^{3+} магнитоактивными ионами Fe^{3+} вызывает усиление антиферромагнитных корреляций. Отношение температур Кюри Θ и магнитного перехода T_{cr} ($\Theta/T_{cr} \approx 12, 15$ для Fe-, Ga-замещенных образцов соответственно) предполагает, что в обоих случаях источником магнитных фрустраций является структурно- и магнитно-неупорядоченная подрешетка M4–M2–M4. Увеличение средней намагниченности такой подрешетки за счет магнитного замещения должно вызвать усиление вклада этой подсистемы в полную магнитную энергию. Ее влияние на упорядоченную подсистему возрастает настолько, что дальний порядок подавляется. Сильная зависимость намагниченности от режимов охлаждения (FC и ZFC) в малых полях и отсутствие аномалий теплоемкости свидетельствует в пользу того, что в Cu_2FeBO_5 при $T_1 = 35\text{ K}$

формируется состояние, подобное спиновому стеклу. Увеличение температуры магнитного перехода T_1 по сравнению с T_N в Cu_2GaBO_5 [5, 11, 13] отражает усиление роли структурно-неупорядоченной подрешетки. Наличие фрустраций в Cu_2FeBO_5 приводит к выделению значительной части магнитной энтропии при высоких температурах, что проявляется в измерениях теплоемкости и магнитной восприимчивости.

Таким образом, людвициты представляют собой пример экспериментальной реализации систем с сильной взаимосвязью структурного и магнитного порядков. В связи с этим управление структурным порядком открывает возможности управления магнитными и электронными свойствами. Разупорядочение в катионной подсистеме может быть вызвано разупорядочением в анионной. В структуре людвигита три из пяти симметрично-неэквивалентных позиций кислорода входят в состав BO_3 -треугольников и принадлежат прочному каркасу анионной подсистемы. Смещение этих атомов должно вызывать искажение BO_3 -треугольников, их поворот или отклонение от bc -плоскости, т. е. кардинальное изменение кристаллической структуры. В то же время атомы O1 и O4 являются «свободными», из которых только O4 обладает наибольшей подвижностью (аномально большой параметр U_{eq}).

Атомная нестабильность позиции O4 связана с ее неэквивалентным катионным окружением по отношению к другим кислородным позициям. В табл. 9 приведены межионные расстояния кислород–катион и средние расстояния ⟨O–Cation⟩ для каждой позиции. В ближайшем окружении атомов O2, O3, O5 кроме атома бора имеются три атома метал-

ла. Эти позиции характеризуются наименьшим расстоянием $\langle \text{O} - \text{Cation} \rangle = 1.955, 1.959, 1.957 \text{ \AA}$ соответственно. Атом кислорода O1 имеет четыре связи с металлическими атомами. Длины связей имеют высокую однородность, давая среднюю величину $\langle \text{O1} - \text{Cation} \rangle = 1.978 \text{ \AA}$. Расщепленная кислородная позиция O4A/O4B координируется наибольшим числом металлических атомов (пять атомов). При такой координации анион O^{2-} образует пять связей со средним усилием 0.4 валентных единиц. Это гораздо меньше, чем для кислородных атомов O1, O2, O3, O5 (среднее усилие 0.5 валентных единиц). Поэтому для атома кислорода в позиции O4 длины связей $\langle \text{O4} - \text{Cation} \rangle$ лежат в интервале 2.135–2.137 $\text{\AA}$, т.е. они значительно больше, чем для других кислородных атомов. Ослабление взаимодействия, вызванное заметным увеличением длины связи, вероятно, является источником атомной нестабильности этой позиции. Способность атома кислорода O4 смещаться в направлении того или иного металлического иона приводит к тому, что симметрия кристаллического поля в месте расположения иона Cu^{2+} понижается и, наоборот, локальная симметрия октаэдра, окружающего ионы Fe^{3+} (S-ион), повышается. Чередование зарядов вдоль «упорядоченной» цепочки ионов M4–M2–M4 должно вызывать уменьшение полной энергии системы за счет выигрыша в энергии стабилизации, которая минимизируется за счет упорядочения искажений.

Атомная нестабильность позиции O4 может объяснить беспорядок в катионной подсистеме. Чем больше атомов кислорода, координирующих металлический ион, являются структурно-разупорядоченными, тем выше структурный беспорядок на данном металлическом узле. В ближайшем окружении металлического иона в позиции M2 из шести атомов кислорода четыре разупорядочены по позиции O4 (отношение $\delta = 2/3$). Для металлических ионов в позициях M4, M3 это отношение равно $\delta = 1/3, 1/6$ соответственно. Отсюда следует условие катионного беспорядка, который уменьшается в ряду $\text{M2} > \text{M4} \gg \text{M3}$ и находится в хорошем согласии с экспериментально наблюдаемыми факторами заполнения, определенными из рентгеноструктурных и мессбауэровских исследований гетерометаллических соединений данного семейства (см. табл. 1).

Результаты настоящей работы показывают, что магнитное состояние людвигитов вообще, и Cu_2FeVO_5 в частности, сильно зависит от катионного распределения, которое, в свою очередь, крайне чувствительно к условиям синтеза (метод получения, раствор-расплавная система, темпера-

тура кристаллизации, скорость охлаждения и т.д.). Повышение локальной симметрии октаэдров вследствие анионного упорядочения может обеспечить равные потенциалы между занятыми металлическими узлами и вызвать перераспределение катионных состояний. В связи с этим представляют интерес исследования кристаллической структуры и электронных свойств людвигитов при высоких температурах.

В качестве альтернативного пути управления катионным и, следовательно, магнитным порядком может стать наличие в структуре ионов переходных металлов с незаполненными $4d$ - и $5d$ -оболочками (Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+}) так называемых сегнетоактивных ионов. Сильная ковалентная связь такого иона с окружающими ионами кислорода может обеспечить атомную стабильность кислородных позиций и, соответственно, структурный порядок в анионной подсистеме. Примером успешной реализации такого подхода является недавно синтезированный варвикит $\text{Co}_{1.33}\text{Nb}_{0.67}\text{VO}_4$, в котором дальний ферромагнитный порядок достигается посредством двух фазовых переходов [25].

5. ВЫВОДЫ

Методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава получены монокристаллы людвигита Cu_2FeVO_5 . С помощью рентгеновской дифракции решена кристаллическая структура. Обнаружено структурное разупорядочение атомов Cu и Fe, которое возникает главным образом в триаде M4–M2–M4 и является следствием структурного разупорядочения атомов кислорода в позиции O4. Атомное смещение кислорода в позиции O4 вызывает понижение симметрии кристаллического поля на узле, занятом ионом Cu^{2+} , и ее повышение на узле, занятом ионом Fe^{3+} . В результате единичная ячейка содержит два типа триад, $\text{Fe}(4\text{A})\text{--Fe}(2\text{A})\text{--Cu}(4\text{A})$ и $\text{Fe}(4\text{B})\text{--Cu}(2\text{B})\text{--Fe}(4\text{B})$, в которых атомы кислорода статически упорядочены. Измерения эффекта Мессбауэра показали, что ионы Fe^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии, октаэдрическом окружении и занимают четыре неэквивалентных по локальному окружению позиции. Парамагнитное состояние ионов железа наблюдается до $T = 40 \text{ K}$. При $T = 4 \text{ K}$ спектр аппроксимируется суммой трех секстетов с величиной среднего сверхтонкого поля на ядрах железа $\langle H_{hf} \rangle = 460 \text{ кЭ}$. Измерения статической намагниченности обнаружили дивергенцию кривых FC и ZFC в малых полях и две магнитные особенности при $T_1 = 35 \text{ K}$ и $T_2 = 20 \text{ K}$. Отсутствие

аномалий теплоемкости, связанных с магнитными переходами, и малая величина магнитной энтропии $S_{\text{mag}} \approx 7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ указывают на доминирующую роль ближнего магнитного порядка и наличие фрустраций, вызванных разупорядочением в катионной подсистеме. Пути достижения катионного и дальнего магнитного порядков обсуждаются.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Е. М. Мошкиной за помощь в получении кристаллов, Л. А. Соловьеву за полезное обсуждение результатов рентгеновской дифракции.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект ННИО_а № 21-52-12033).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Смирнов, Л. Е. Свистов, Л. А. Прозорова и др., УФН **180**, 880 (2010).
2. Л. Е. Свистов, Л. А. Прозорова, Н. Бюттген и др., Письма в ЖЭТФ **81**, 133 (2005).
3. А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский, М. А. Попов и др., Письма в ЖЭТФ **78**, 1058 (2003).
4. J. Schaefer and K. Bluhm, Z. Anorg. Allg. Chem. **621**, 571 (1995).
5. R. M. Eremina, T. P. Gavrilova, E. M. Moshkina et al., J. Magn. Magn. Mater. **515**, 167262 (2020).
6. E. Moshkina, C. Ritter, E. Eremin et al., J. Phys.: Condens. Matter **29**, 245801 (2017).
7. K. Bluhm and H. K. Muller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **582**, 15 (1990).
8. J. Kumar, S. N. Panja, D. J. Mukkattukavil et al., Phys. Rev. B **95**, 144409 (2017).
9. Н. Б. Иванова, М. С. Платунов, Ю. В. Князев и др., ФТТ **54**, 2080 (2012).
10. F. Damay, J. Sottmann, F. Fauth et al., Appl. Phys. Lett. **118**, 192903 (2021).
11. A. A. Kulbakov, R. Sarkar, O. Janson et al., Phys. Rev. B **103**, 024447 (2021).
12. M. A. Continentino, J. C. Fernandes, R. B. Guimãraes et al., Eur. Phys. J. B **9**, 613 (1999).
13. Г. А. Петраковский, Л. Н. Безматерных, Д. А. Великанов и др., ФТТ **51**, 1958 (2009).
14. G. M. Sheldrick, Acta Cryst. A **64**, 112 (2008).
15. PLATON — A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands (2008).
16. M. H. Cohen and F. Reif, Sol. St. Phys. **5**, 321 (1957).
17. I. D. Brown and D. Altermatt, Acta Cryst. B **41**, 244 (1985).
18. D. A. Velikanov, Inorg. Mater. Appl. Res. **11**, 801 (2020).
19. Д. А. Великанов, Патент RU2481591 (C1), опубликовано 10.05.2013, Бюлл. изобрет. № 13, <https://www.fips.ru/Archive/PAT/2013FULL/2013.05.10/DOC/RUNWC1/000/000/002/481/591/DOCUMENT.PDF>
20. J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, M. A. Continentino et al., Phys. Rev. B **58**, 287 (1998).
21. Y. V. Knyazev, N. V. Kazak, V. S. Zhandun et al., Dalton Trans. **50**, 9735 (2021).
22. A. P. Douvalis, A. Moukarika, T. Bakas et al., J. Phys.: Condens. Matter **14**, 3303 (2002).
23. G. A. Bain and J. F. J. Berry, Chem. Educ. **85**, 532 (2008).
24. M. G. Banks, R. K. Kremer, C. Hoch et al., Phys. Rev. B **80**, 024404 (2009).
25. N. V. Kazak, N. A. Belskaya, E. M. Moshkina et al., J. Magn. Magn. Mater. **534**, 168056 (2021).

ТОНКАЯ СТРУКТУРА МУЛЬТИПЛЕТОВ Fe^{2+} , МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ И ВЗАИМОСВЯЗЬ МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТРУКТУР В $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$

М. В. Еремин^{*}, К. В. Васин^{**}, А. Р. Нурмухаметов^{***}

Институт физики Казанского (Приволжского) федерального университета
420111, Казань, Россия

Поступила в редакцию 30 апреля 2023 г.,
после переработки 26 июня 2023 г.
Принята к публикации 26 июня 2023 г.

Методами операторной теории возмущений выведены эффективные гамильтонианы тонкой структуры термов $\text{Fe}^{2+}({}^5\text{D})$ с учетом ковалентных связей ионов железа с ионами кислорода. Получены операторы энергии связи магнитных и электрических дипольных моментов с электрическим полем в пределах состояний мультиплетов $\text{Fe}^{2+}({}^5\text{E})$ и $\text{Fe}^{2+}({}^5\text{T}_2)$ с минимальными наборами параметров. Рассчитаны энергетические спектры низлежащих состояний, параметры магнитной анизотропии и распределение квадрупольных и индуцированных электрических дипольных моментов по всем позициям в элементарной ячейке. Результаты расчета сопоставляются с имеющимися экспериментальными данными.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой

DOI: 10.31857/S0044451023100115
EDN: XLJQFU

1. ВВЕДЕНИЕ

Для описания энергетических состояний и вероятностей переходов достаточно хорошо обособленной группы уровней широко применяется метод эффективных гамильтонианов. Они содержат минимально возможное число параметров, многие из которых обладают свойством переносимости при замене одних магнитных ионов на другие [1]. Мотивация нашей работы вызвана недавним обнаружением аномально больших магнитоэлектрических эффектов в кристаллах с орбитальным вырождением [2,3].

Среди магнитоэлектриков с орбитально вырожденными состояниями магнитных ионов ярко выделяется кристалл $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, демонстрирующий гигантские скачки электрической поляризации при магнитных фазовых переходах, а также при изменении напряженности внешнего магнитного поля [4,5]. $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ — сложный железо-молибденовый оксид,

впервые был синтезирован в 1957 г. [6]. Исследованию его структурных и магнитных свойств в прошедшем столетии был посвящен ряд работ [7–11]. В качестве природного минерала этот оксид был обнаружен в Японии в 1975 г. и был зарегистрирован в международном каталоге под названием камеокит (kameokite) [12].

$\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ -камеокит при комнатной температуре — пирозлектрик с вектором электрической поляризации вдоль оси с кристалла. Симметрия решетки гексагональная, пространственная группа симметрии — $R\bar{6}_3mc$. При понижении температуры магнитные моменты железа упорядочиваются антиферромагнитно, $T_N = 60$ К [7,11]. При этом электрическая поляризация P_{AF} изменяется скачком на рекордно большое значение порядка 3400 мкКл/м² [4, 5]. Упорядочение магнитных моментов при $T < T_N$ коллинеарное. Последнее обстоятельство исключает возможность объяснения скачка электрической поляризации на основе механизмов, в которых энергия магнитоэлектрической связи записывается через векторные произведения спинов. Важная особенность камеокита состоит в том, что в нем имеются магнитные ионы, находящиеся в орбитально вырожденных состояниях. В $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ионы Fe^{2+}

^{*} E-mail: meremin@kpfu.ru

^{**} E-mail: krikus.ms@gmail.com

^{***} E-mail: srgalex@list.ru

в равных пропорциях занимают тетраэдрические и октаэдрические позиции. В работах [7, 11] и др. эти позиции принято обозначать буквами А и В. Основное состояние иона Fe^{2+} в тетраэдрической позиции — орбитальный дублет ${}^5\text{E}$, а в октаэдрической — орбитальный триплет ${}^5\text{T}_2$. Из-за взаимодействий орбитальных моментов через поле упругих деформаций и электростатических квадруполь-квадрупольных взаимодействий в обоих соединениях реализуется кооперативный эффект Яна–Теллера. Схема расщеплений $\text{Fe}^{2+}({}^5\text{E})$ и $\text{Fe}^{2+}({}^5\text{T}_2)$, обусловленная искажениями кристаллической решетки, спин-орбитальными и обменными полями в магнитно-упорядоченных фазах достаточно сложна и в последние годы активно исследуется методами терагерцевой и инфракрасной спектроскопии [4, 5, 13].

Цель данной работы — рассчитать энергетические схемы нижайших мультиплетов ионов железа, прояснить происхождение магнитной анизотропии и особенности взаимосвязи электрической поляризации ионов железа с направлениями магнитных моментов. Как частично уже упоминалось в работе [14], проблема выяснения микроскопического механизма магнитоэлектрической связи в $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ осложнена из-за орбитального вырождения основных мультиплетов ионов железа. Кроме того, кристаллическая решетка этого соединения обладает геометрической фрустрацией. В элементарной ячейке имеются по два иона Fe^{2+} в позициях А и В. Тетраэдрические фрагменты FeO_4 развернуты относительно друг друга на 180° вокруг оси с кристалла. Ниже для краткости соответствующие позиции обозначаем как А1 и А2. Аналогично развернуты и октаэдрические фрагменты FeO_6 — В1 и В2.

Представим последовательность наших расчетов. На первом этапе расчетов получаются эффективные операторы энергии для расчета тонкой структуры термов $\text{Fe}^{2+}({}^5\text{D})$. Новым по сравнению с предшествующими работами на эту тему является исследование роли анизотропных поправок к оператору спин-орбитальной связи, обусловленных эффектами ковалентной связи ионов железа с ионами кислорода. Затем рассчитываются градиенты электрических полей на ядрах железа и, для сопоставления с экспериментами по мессбауэровской спектроскопии, температурные зависимости изомерных сдвигов. Для более ясного понимания происхождения магнитной анизотропии и механизма электрической поляризации, обусловленной магнитным упорядочением, выводятся эффективные операторы энергии в базисе мультиплетов ${}^5\text{E}$ (для позиций А1, А2) и ${}^5\text{T}_2$ (для позиций В1, В2). В заключительной части

работы рассчитываются индуцированные электрические дипольные моменты на всех позициях ионов железа в элементарной ячейке, т. е. в дополнение к магнитной структуре можно говорить о структуре электрических дипольных моментов. Приводятся результаты расчетов скачков электрической поляризации при фазовых переходах из парамагнитного (PM) в антиферромагнитное (AFM) состояние и из AFM — в ферримагнитное (FRM).

2. СХЕМА РАСЩЕПЛЕНИЙ ТЕРМОВ $\text{Fe}^{2+}({}^5\text{D})$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

В кристалле $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ионы железа занимают две тетраэдрические (А1, А2) и две октаэдрические (В1, В2) позиции, все они имеют тригональную симметрию. Ось квантования выбираем вдоль осей третьего порядка. Операторы кристаллического поля записываются в виде

$$H_{cf} = B_0^{(2)} C_0^{(2)} + B_0^{(4)} C_0^{(4)} + B_3^{(4)} (C_3^{(4)} - C_{-3}^{(4)}), \quad (1)$$

где $C_q^{(k)}$ — компоненты сферического тензора, связанные со сферическими функциями соотношением

$$C_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_i Y_{k,q}(\theta_i, \phi_i). \quad (2)$$

Суммирование осуществляется по всем электронам $3d$ -оболочки $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$. Локальные оси координат на обеих позициях выбраны так, чтобы мнимые части параметров кристаллического поля $B_3^{(4)}$ обратились в нуль. Ориентация локальных осей x, y относительно кристаллографических показана на рис. 1. Коор-

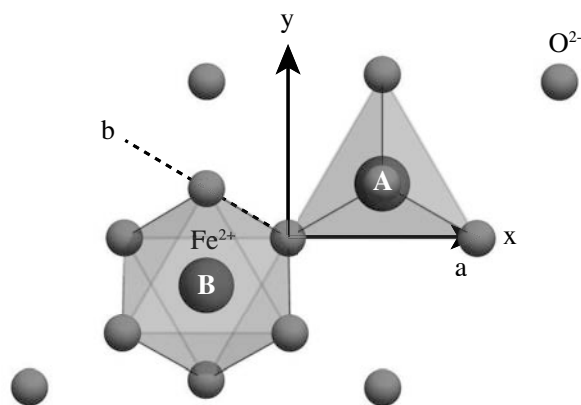


Рис. 1. Кристаллическая структура ближайшего окружения. Показана проекция на плоскость ab с осью x вдоль кристаллографической оси a . Координата $z(\text{A})$ вершинного кислорода считается положительной

динаты позиций ионов железа в постоянных гексагональной решетки [11, 15] имеют вид

$$A1 (1/3, 2/3, z_1), \quad A2 (2/3, 1/3, z_1 - 1/2),$$

$$B2 (1/3, 2/3, z_2), \quad B1 (2/3, 1/3, z_2 + 1/2),$$

где $z_1 = 0.9531$, $z_2 = 0.5126$.

Фрагменты FeO_4 и FeO_6 с номерами 1 и 2 развернуты относительно друг друга на 180° , поэтому параметры $B_3^{(4)}$, соответствующие этим позициям, различаются знаком, т. е.

$$B_3^{(4)}(A2) = -B_3^{(4)}(A1), \quad B_3^{(4)}(B2) = -B_3^{(4)}(B1).$$

Собственные значения оператора (1) в базисе состояний терма 5D равны

$$\begin{aligned} E_4 = E_5 &= -\frac{1}{14}B_0^{(2)} - \frac{1}{14}B_0^{(4)} + \\ &+ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{5}{14}B_0^{(4)} - \frac{3}{7}B_0^{(2)} \right)^2 + \frac{5}{63} |B_3^{(4)}|^2 \right]^{1/2}, \\ E_3 &= \frac{2}{7}B_0^{(2)} + \frac{2}{7}B_0^{(4)}, \\ E_1 = E_2 &= -\frac{1}{14}B_0^{(2)} - \frac{1}{14}B_0^{(4)} - \\ &- \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{14}B_0^{(4)} - \frac{3}{14}B_0^{(2)} \right)^2 + \frac{5}{63} |B_3^{(4)}|^2 \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Для неискаженных тетраэдрических и октаэдрических координаций

$$B_0^{(2)} = 0, \quad B_3^{(4)} = B_{-3}^{(4)} = \sqrt{10/7}B_0^{(4)}.$$

Как видно из (3), в этом случае $E_1 = E_2$ и $E_3 = E_4 = E_5$, т. е. имеем орбитальный дублет и орбитальный триплет. При тетраэдрической координации основным является орбитальный дублет 5E , а при октаэдрической — орбитальный триплет 5T_2 . По спектроскопическим данным работы [16] энергетический интервал между мультиплетами (термами) 5E и 5T_2 в позиции А составляет 0.5–0.6 эВ, а в позиции В — примерно 1.1–1.5 эВ. Значения параметров кристаллического поля $B_q^{(k)}$ с учетом этих и других экспериментальных данных поля обсуждались в работах [17, 18]. Для позиции А1 (в см^{-1})

$$B_0^{(2)} = 1250, \quad B_0^{(4)} = 5500, \quad B_3^{(4)} = 6040,$$

а для позиции В1

$$B_0^{(2)} = 1280, \quad B_0^{(4)} = -10400, \quad B_3^{(4)} = -11500.$$

Рассчитанные значения энергетических интервалов (в см^{-1}) между возбужденными и основными состо-

яниями для позиции А1

$$\Delta_3 = E_3 - E_1 = 4156, \quad \Delta_4 = \Delta_5 = E_4 - E_1 = 3490,$$

для позиции В1

$$E_3 - E_4 = 202, \quad E_1 - E_4 = 7104.$$

Отметим, что в формулах (3) фигурирует модуль параметра $B_3^{(4)}$ и, следовательно, энергетические интервалы для позиций А1 и А2 одинаковы. Аналогичное заключение справедливо для позиций В1 и В2.

3. ЭФФЕКТЫ ПЕРЕКРЫВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ОРБИТ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И КИСЛОРОДА НА СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3d-ЭЛЕКТРОНОВ

В модели суперпозиции энергия системы равна сумме энергий отдельных пар. Вывод оператора начинаем с отдельной пары металл–лиганд. Для анализа эффектов перекрытия электронных оболочек ионов железа и кислорода воспользуемся методом наложения конфигураций. В представлении вторичного квантования эффективный оператор однократного типа записывается в виде [19]

$$\begin{aligned} F_{eff} &= \frac{1}{2} \sum a_\eta^\dagger a_{\eta'} \times \\ &\times \left\{ \begin{aligned} &(\eta|f|\eta') - 2(\eta|f|\rho)\lambda_{\rho\eta'} + \\ &+ \lambda_{\eta\kappa}(\kappa|f|\rho)\lambda_{\rho\eta'} + \\ &+ (\eta|f|\xi) [S_{\xi\rho}S_{\rho\eta'} - \gamma_{\xi\rho}\gamma_{\rho\eta'}] \end{aligned} \right\} + \text{H.c.}, \quad (4) \end{aligned}$$

где наборы квантовых чисел η , ξ относятся к 3d-электрону, а ρ , κ — к 2p- и 2s-электронам кислорода, $S_{\eta\rho}$ — интегралы перекрытия, $\gamma_{\eta\rho}$ — параметры ковалентности, учитывающие виртуальные процессы переноса 2p- и 2s-электронов от кислорода в 3d-оболочку железа, $\lambda_{\eta\rho} = S_{\eta\rho} + \gamma_{\eta\rho}$.

В операторе спин-орбитальной связи выделяем наиболее важные члены [20, 21]:

$$H_{SO} = \sum \zeta_a(r_a) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} + \sum \zeta_p(r_b) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}, \quad (5)$$

где индексы a и b относятся к ионам железа и кислорода соответственно, ζ_l — одноэлектронный параметр спин-орбитального взаимодействия. Для Fe^{2+} он равен $\zeta_d = 404 \text{ см}^{-1}$ [1, табл. 7.3], для основного терма $\text{Fe}^{2+}(^5D)$ $\lambda = -129 \text{ см}^{-1}$ [1, табл. 7.6], для кислорода $\zeta_p = 150 \text{ см}^{-1}$ [21].

Для получения вида эффективного оператора H_{SO} в представлении момента количества движе-

ния используем формулу связи операторов вторичного квантования с двойными неприводимыми тензорными операторами $W_{\pi q}^{(\kappa k)}$ [22]:

$$a_{\eta}^{\dagger} a_{\eta'} = \sum_{kq\kappa\pi} (-1)^{l+s-m_{\eta}-\sigma_{\eta}} \sqrt{(2k+1)(2\kappa+1)} \times \\ \times \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_{\eta} & q & m_{\eta'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s & \kappa & s \\ -\sigma_{\eta} & \pi & \sigma_{\eta'} \end{pmatrix} W_{\pi q}^{(\kappa k)}. \quad (6)$$

После подстановки (6) в (4) сумма по спиновым переменным вычисляется и равна

$$\sum (-1)^{S-\sigma_{\pi}} \begin{pmatrix} s & 1 & s \\ -\sigma_{\eta} & \pi' & \sigma_{\eta'} \end{pmatrix} \times \\ \times (-1)^{S-\sigma_{\eta}} \sqrt{2\kappa+1} \begin{pmatrix} s & \kappa & s \\ -\sigma_{\eta} & \pi & \sigma_{\eta'} \end{pmatrix} (s \| s \| s) = \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{\pi, \pi'} \delta_{\kappa, 1}. \quad (7)$$

Эффективный оператор спин-орбитальной связи приобретает вид

$$H_{SO} = \sum_{k, \pi} \Lambda_{-\pi, \pi}^{(1k)} W_{\pi, -\pi}^{(1k)}. \quad (8)$$

Величины $\Lambda_{-\pi, \pi}^{(1k)}$, обусловленные эффектами перекрытия и ковалентности для отдельно выделенной пары железо-кислород, оцениваются по формуле

$$\Lambda_{-\pi, \pi}^{(1k)} \approx (-1)^{\pi} \sqrt{15} \zeta_d \sum \begin{pmatrix} 2 & 1 & 2 \\ -m_{\eta} & -\pi & m_{\eta'} \end{pmatrix} \times \\ \times \sqrt{2k+1} \begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ -m_{\eta} & -\pi & m_{\eta'} \end{pmatrix} (S_{\xi\rho} S_{\rho\eta'} - \gamma_{\xi\rho} \gamma_{\rho\eta'}) - \\ - (-1)^{\pi} \sqrt{3} \zeta_p \sum \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -m & -\pi & m' \end{pmatrix} \times \\ \times \sqrt{2k+1} \begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ -m & -\pi & m' \end{pmatrix} \lambda_{\eta\rho} \lambda_{\rho\eta'}. \quad (9)$$

В параллельных системах координат с общей осью z , направленной вдоль оси пары Fe–O, имеются интегралы перекрытия

$$S_{\sigma} = \langle 3d, 0 | 2p, 0 \rangle,$$

$$S_s = \langle 3d, 0 | 2s, 0 \rangle,$$

$$S_{\pi} = \langle 3d, \pm 1 | 2p, \pm 1 \rangle.$$

Аналогичные правила отбора и у параметров кова-

лентности. Учитывая это, из формулы (9) получаем

$$\Lambda_{0,0}^{(11)} = \frac{\zeta_d}{\sqrt{5}} (S_{\pi}^2 - \gamma_{\pi}^2) + \frac{\zeta_p}{\sqrt{5}} \lambda_{\pi}^2, \\ \Lambda_{-1,1}^{(11)} = \Lambda_{1,-1}^{(11)} = \\ = -\frac{\sqrt{5}}{2} \zeta_d \left[\frac{3}{5} (S_{\sigma}^2 + S_s^2 - \gamma_{\sigma}^2) + S_{\pi}^2 - \gamma_{\pi}^2 \right] - \\ - \sqrt{\frac{3}{5}} \zeta_p \lambda_{\sigma} \lambda_{\pi}, \quad (10)$$

$$\Lambda_{0,0}^{(13)} = \frac{2}{\sqrt{5}} \zeta_d (\gamma_{\pi}^2 - S_{\pi}^2) - \frac{2}{\sqrt{5}} \zeta_p \lambda_{\pi}^2,$$

$$\Lambda_{-1,1}^{(13)} = \Lambda_{1,-1}^{(13)} = \\ = -\sqrt{\frac{3}{10}} \zeta_d [\gamma_{\sigma}^2 - S_{\sigma}^2 - S_s^2] + \sqrt{\frac{2}{5}} \zeta_p \lambda_{\sigma} \lambda_{\pi}.$$

Для отдельной пары Fe–O оператор (8) имеет осевую симметрию. Для упрощения перехода в кристаллографическую систему координат применим формулу сложения моментов:

$$W_{\pi, -\pi}^{(1k)} = \sum_p (-1)^{1-k} \sqrt{2p+1} \begin{pmatrix} 1 & k & p \\ \pi & -\pi & 0 \end{pmatrix} W_0^{(1k)p}. \quad (11)$$

Тогда преобразование поворота системы координат на углы ϑ и φ определяется по формуле

$$W_0^{(1k)p} = \sum_t W_t^{(1k)p} (-1)^t C_{-t}^{(p)}(\vartheta, \varphi). \quad (12)$$

Подставляя (12) в (11) и затем в (8) получаем вид эффективного оператора в кристаллографической системе координат:

$$H_{SO} = \sum_{k,p,t} \Lambda_0^{(1k)p} (R_j) (-1)^t C_{-t}^{(p)}(\vartheta_j, \varphi_j) W_t^{(1k)p}, \quad (13)$$

где индекс j относится к ближайшим ионам кислорода. Оператор (13) инвариантен относительно операций эрмитового сопряжения и обращения знака времени при четных значениях $1+k+p$. В случае тригональной симметрии $p=0, 2, 4$ и $t=0, \pm 3$

$$\Lambda_0^{(1k)p} (R_j) = \sqrt{2p+1} \sum_{\pi} \Lambda_{-\pi, \pi}^{(1k)} \times \\ \times (-1)^{1-k} \begin{pmatrix} 1 & k & p \\ \pi & -\pi & 0 \end{pmatrix}. \quad (14)$$

При $p = 0$ тензорный оператор W связан с оператором спин-орбитальной связи соотношением [22]

$$W_0^{(11)0} = -\frac{\sqrt{2}}{(l||l||l)} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i. \quad (15)$$

Далее, учитывая соотношение

$$\Lambda_0^{(11)0} = -\frac{1}{\sqrt{3}} \sum (-1)^\pi \Lambda_{\pi, -\pi}^{(11)}, \quad (16)$$

находим, что изменение параметра спин-орбитальной связи свободного иона определяется выражением

$$\Delta H_{SO} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\Lambda_{00}^{(11)} - \Lambda_{-11}^{(11)} - \Lambda_{1-1}^{(11)} \right] \frac{1}{\sqrt{15}} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i, \quad (17)$$

следовательно

$$\Delta \zeta = \sum_j \left[\frac{\zeta_d}{5} (S_\sigma^2 + S_s^2 - \gamma_\sigma^2 + 2S_\pi^2 - 2\gamma_\pi^2) + \frac{\zeta_p}{15} \lambda_\pi (\lambda_\pi + 2\sqrt{3}\lambda_\sigma) \right]. \quad (18)$$

Величины $\Lambda_0^{(1k)p}$ определяются по формулам

$$\Lambda_0^{(11)2}(R_j) = \sqrt{\frac{3}{10}} \zeta_d [\gamma_\sigma^2 + \gamma_\pi^2 - S_\sigma^2 - S_s^2 - S_\pi^2] + \sqrt{\frac{2}{15}} \zeta_p \lambda_\pi [\lambda_\pi - \sqrt{3}\lambda_\sigma],$$

$$\Lambda_0^{(13)2}(R_j) = \sqrt{\frac{12}{35}} \zeta_d [S_\sigma^2 + S_s^2 + S_\pi^2 - \gamma_\sigma^2 - \gamma_\pi^2] + \frac{2}{\sqrt{35}} \zeta_p \lambda_\pi [\lambda_\pi \sqrt{3} + 2\lambda_\sigma], \quad (19)$$

$$\Lambda_0^{(13)4}(R_j) = \frac{3}{\sqrt{35}} \zeta_d \left[S_\sigma^2 + S_s^2 - \frac{4}{3} S_\pi^2 - \gamma_\sigma^2 + \frac{4}{3} \gamma_\pi^2 \right] - \frac{2}{\sqrt{35}} \zeta_p \lambda_\pi [2\lambda_\pi - \sqrt{3}\lambda_\sigma].$$

Для расчета матричных элементов оператор (13) представляем в виде

$$\begin{aligned} V_{SO} = & \left[2W_{00}^{(11)} + W_{1,-1}^{(11)} + W_{-1,1}^{(11)} \right] v_1 + \\ & + \left[-\sqrt{\frac{3}{7}} W_{00}^{(13)} + \sqrt{\frac{2}{7}} (W_{1,-1}^{(13)} + W_{-1,1}^{(13)}) \right] v_2 + \\ & + \left[\sqrt{\frac{4}{7}} W_{00}^{(13)} + \sqrt{\frac{3}{14}} (W_{1,-1}^{(13)} + W_{-1,1}^{(13)}) \right] v_3 + \\ & + \left[W_{03}^{(13)} + W_{0,-3}^{(13)} + \sqrt{3} (W_{12}^{(13)} + W_{-1,-2}^{(13)}) \right] v_4, \quad (20) \end{aligned}$$

Таблица 1. Расчитанные изменения параметров спин-орбитального взаимодействия из-за эффектов перекрывания и ковалентной связи

w , см ⁻¹	Позиция А	Позиция В
$\Delta \zeta$	-27.6	-18.9
w_1	25.2	21.8
w_2	108.7	97.8
w_3	27.9	-114.5
w_4	-36.9	-85.9

Таблица 2. Значения интегралов перекрывания для пар Fe-O

R , Å	1.9456	2.0040	2.0694	2.1588
$s_{3d\sigma}$	-0.0721	-0.0680	-0.0634	-0.0571
$s_{3d\pi}$	0.0575	0.0523	0.0470	0.0408
s_{3ds}	-0.0769	-0.0697	-0.0623	-0.0534

где введены обозначения

$$\begin{aligned} v_1 &= \sum_j \frac{1}{\sqrt{6}} \Lambda_0^{(11)2}(R_j) C_0^{(2)}(\mathbf{n}_j), \\ v_2 &= \sum_j \Lambda_0^{(13)2}(R_j) C_0^{(2)}(\mathbf{n}_j), \\ v_3 &= \sum_j \Lambda_0^{(13)4}(R_j) C_0^{(4)}(\mathbf{n}_j), \\ v_4 &= \sum_j \frac{1}{2} \Lambda_0^{(13)4}(R_j) \text{Re} C_3^{(4)}(\mathbf{n}_j). \end{aligned} \quad (21)$$

Приведенные матричные элементы и в нашем случае равны

$$\begin{aligned} \langle d^{65D} \| W^{(11)} \| d^{65D} \rangle &= \frac{3}{2} \sqrt{5}, \\ \langle d^{65D} \| W^{(13)} \| d^{65D} \rangle &= -\frac{1}{2} \sqrt{105}. \end{aligned} \quad (22)$$

Расчитанные значения величин

$$\begin{aligned} w_1 &= \langle d^{65D} \| W^{(11)} \| d^{65D} \rangle v_1, \\ w_2 &= \langle d^{65D} \| W^{(13)} \| d^{65D} \rangle v_2, \\ w_3 &= \langle d^{65D} \| W^{(13)} \| d^{65D} \rangle v_3, \\ w_4 &= \langle d^{65D} \| W^{(13)} \| d^{65D} \rangle v_4 \end{aligned} \quad (23)$$

приведены в табл. 1.

Интегралы перекрывания $3d$ -оболочки иона железа с $2p$ - и $2s$ -электронами кислорода $s_{3d\sigma}$, $s_{3d\pi}$ и s_{3ds} приведены в табл. 2. Они были рассчитаны на хартри-фоковских радиальных волновых функциях, взятых из таблиц [23]. Параметры ковалентной связи с ближайшими ионами кислорода при

$R_{\text{Fe-O}} = 2.0694 \text{ \AA}$ приняты равными $\gamma_{3d\sigma} = -0.23$, $\gamma_{3d\pi} = 0.216$ и $\gamma_{3ds} = -0.027$ на основании данных по магнитному резонансу оксидов [24, 25]. Для других значений $R_{\text{Fe-O}}$ они пересчитывались с учетом того, что их зависимость от межионного расстояния пропорциональна изменению соответствующих интегралов перекрывания. Отметим, что роль анизотропных поправок к оператору V_{SO} в формировании тонкой структуры термов $\text{Fe}^{2+} (^5D)$ ранее не исследовалась. Между тем, как видно из табл. 1, значения параметров w_i оказались сравнимыми с величиной $\Delta\zeta$, которая обычно вводится при феноменологическом учете изменения параметра спин-орбитальной связи $3d$ -электрона по сравнению с его значением для свободного иона. Однако, как мы показываем, не только происходит изменение параметра ζ , но появляются еще и довольно значительные анизотропные поправки.

4. ГРАДИЕНТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ЯДРАХ ЖЕЛЕЗА И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИЗОМЕРНОГО СДВИГА

Как отмечалось в работе [7], важная информация о тонкой структуре основных мультиплетов ионов железа получается в результате анализа температурной зависимости изомерного сдвига. Этот сдвиг обусловлен взаимодействием квадрупольного момента ядра железа с градиентом электрического поля. Величина градиента определяется двумя вкладками [7]: от эффективных зарядов кристаллической решетки и от валентных электронов. Температурная зависимость первого вклада связана с термическим расширением решетки и сравнительно слаба. Основная зависимость от температуры связана с изменением заселенности низколежащих состояний ионов Fe^{2+} .

Эффективный оператор взаимодействия квадрупольного момента ядра с $3d$ -электронами имеет вид [26]

$$\begin{aligned}
 H_Q(l) = & -\frac{e^2 Q}{I(2I-1)} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} (1 - \gamma_\infty) \times \\
 & \times \sum \frac{Z_j}{R_j^3} Q_q^{(2)} (-1)^q C_{-q}^{(2)}(\mathbf{n}_j) - \\
 & - \frac{e^2 Q}{I(2I-1)} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_l (l \| c^{(2)} \| l) \times \\
 & \times \sum_k q^{(2k_1)k}(R_j) \left\{ Q^{(2)} U^{(k_1)} \right\}_q^{(k)} \times \\
 & \times (-1)^q C_{-q}^{(k)}(\mathbf{n}_j). \quad (24)
 \end{aligned}$$

В первом слагаемом $\gamma_\infty = -8.71$ — параметр ан-

тиэкранирования [27]. Среднее значение, рассчитанное нами на хартри-фоковских радиальных волновых функциях, взятых из таблиц [23], равно $\langle 1/r^3 \rangle_{3d} = 5.081 \text{ ат. ед.}$, $Z_j|e|$ — заряды ионов окружения, $\mathbf{n}_j$ — единичный вектор, фиксирующий направление выделенной пары металл-лиганд относительно кристаллографической системы координат. $Q_q^{(2)}$ — компоненты тензора квадрупольного момента ядра, определенные выражениями (25) [1]. Эффекты перекрывания волновых функций $3d$ -электронов с волновыми функциями $2p$ - и $2s$ -электронов кислорода описываются вторым слагаемым в (24). Приведенные матричные элементы $\langle l \| u^{(k_1)} \| l \rangle = 1$:

$$\begin{aligned}
 Q_0^{(2)} &= \frac{1}{2} (3I_z^2 - I(I+1)), \\
 Q_{\pm 1}^{(2)} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8}} (I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z), \\
 Q_{\pm 2}^{(2)} &= \sqrt{\frac{3}{8}} I_{\pm}^2.
 \end{aligned} \quad (25)$$

Величины $q^{(2k_1)k}(R_j)$ рассчитываются по формулам

$$\begin{aligned}
 q^{(2k_1)k}(R_j) = & \sum (-1)^{2-k_1} \sqrt{2k+1} \times \\
 & \times \begin{pmatrix} 2 & k_1 & k \\ -q_1 & q_1 & 0 \end{pmatrix} q_{-q_1 q_1}^{(2k_1)}(R_j), \quad (26)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 q_{-q_1 q_1}^{(2k_1)}(R_j) = & (-1)^{q_1} Q_{-q_1}^{(2)} (2k_1 + 1) \times \\
 & \times \sum \begin{pmatrix} l & 2 & l \\ -m_\eta & q_1 & m_\xi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & k_1 & 2 \\ -m_\eta & q_1 & m_{\eta'} \end{pmatrix} \times \\
 & \times (S_{\xi\rho} S_{\rho\eta'} - \gamma_{\xi\rho} \gamma_{\rho\eta'}), \quad (27)
 \end{aligned}$$

где $k_1 = 2, 4$; $k = 0, 2, 4, 6$. Для описания экспериментальных данных использовался оператор [7]

$$H_Q(3d) = \frac{e^2 Q}{2I(2I-1)} V_Q [3I_z^2 - I(I+1)], \quad (28)$$

где V_Q — градиент электрического поля на ядре железа. Оператор градиента электрического поля получаем из (24), опустив в нем все члены, содержащие операторы $Q_q^{(2)}$ с $q \neq 0$. По формуле (27) найдем необходимые выражения:

$$\begin{aligned}
 q_{00}^{(22)}(R_j) &= \frac{2}{7} Q_q^{(2)} [s_\sigma^2 + s_\pi^2 + s_s^2 - \gamma_\sigma^2 - \gamma_\pi^2], \\
 q_{00}^{(24)}(R_j) &= -\frac{18}{35} Q_q^{(2)} \left[s_\sigma^2 + s_s^2 - \right. \\
 & \quad \left. - \gamma_\sigma^2 - \frac{4}{3} (s_\pi^2 - \gamma_\pi^2) \right]. \quad (29)
 \end{aligned}$$

Затем по формулам (24), (26) получаем вид части оператора градиента электрического поля, обусловленного пространственным распределением $3d$ -электронов, от сферических координат ближайших ионов кислорода:

$$V_Q(3d) = - \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} \left(2 \left\| c^{(2)} \right\| 2 \right) \left[v_{10} U_0^{(2)} + v_{20} U_0^{(4)} \right], \quad (30)$$

где

$$\begin{aligned} v_{10} &= \frac{1}{2}(1 - R_Q) + \\ &+ \sum_j \left[\frac{1}{10} + \frac{1}{7} C_0^{(2)}(\mathbf{n}_j) + \frac{9}{35} C_0^{(4)}(\mathbf{n}_j) \right] \times \\ &\quad \times q_{00}^{(22)}(R_j), \\ v_{20} &= \sum_j \left[\frac{1}{7} C_0^{(2)}(\mathbf{n}_j) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{20}{77} C_0^{(4)}(\mathbf{n}_j) + \frac{5}{22} C_0^{(6)}(\mathbf{n}_j) \right] \times \\ &\quad \times q_{00}^{(24)}(R_j). \end{aligned} \quad (31)$$

При расчете используем значение параметра экранирования $R_Q = 0.053$ из работы [27]. С помощью значений интегралов перекрытия из табл. 2 осуществим суммирование по ближайшим ионам кислорода по формулам (31). Для тетраэдрической и октаэдрической координаций соответственно получаем

$$\begin{aligned} V_Q(A) &= - \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} \left\{ 0.4597 U_0^{(2)} - 0.0052 U_0^{(4)} \right\}, \\ V_Q(B) &= - \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} \left\{ 0.4781 U_0^{(2)} + 0.0007 U_0^{(4)} \right\}. \end{aligned} \quad (32)$$

Приведенные матричные элементы равны

$$\left\langle d^6, {}^5D \left| U^{(2)} \right| d^6, {}^5D \right\rangle = \left\langle d^6, {}^5D \left| U^{(4)} \right| d^6, {}^5D \right\rangle = 1. \quad (33)$$

Из-за наличия операторов 4-го ранга в формулах (32) температурная зависимость

$$V_Q = \frac{1}{Z} \sum_E q_E \exp \left(- \frac{E}{k_B T} \right)$$

в общем случае может отличаться от модели, учитывающей только слагаемое с оператором $U_0^{(2)}$. Однако в нашем случае, как видно из (32), поправка из-за появления оператора $U_0^{(4)}$ оказалась сравнительно малой и не превышает точности экспериментальных измерений. Сопоставление расчета с экспериментальными данными показано на рис. 2.

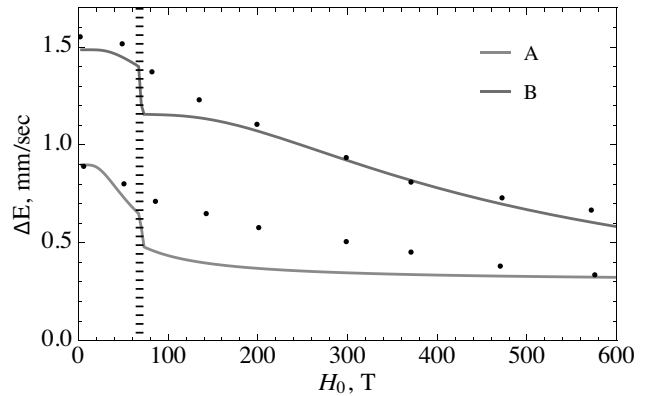


Рис. 2. Зависимость изомерного сдвига от температуры. Точки — экспериментальные данные из работы [8]. Красным и синим цветом представлены рассчитанные нами графики с использованием формул (32) для позиций А и В соответственно. Численные значения подобранных нами коэффициентов в двухпараметрической аппроксимации, предложенной в работе [8], равны (в мм/с) $\Delta E(A) = 0.30 - 24.5 V_Q(A)$, $\Delta E(B) = -18.0 V_Q(B)$. Скачкообразные изменения в графиках при температуре Нееля $T_N = 60$ К связаны с использованием приближения молекулярного поля

Отметим, что согласно нашим расчетам при температуре фазового перехода имеется скачок. Он связан с резким изменением энергетического спектра в нашем расчете. В экспериментальных данных такой скачок не виден. Качественно это можно объяснить температурной перестройкой энергетической схемы уровней из-за монотонного увеличения намагниченности окружающих ионов при $T < T_N$. Отметим, что при $T \ll T_N$ согласие с экспериментом имеется, а это свидетельствует в пользу правильности наших представлений об энергетической схеме уровней ионов железа в антиферромагнитной фазе.

Интересна особенность формирования температурной зависимости у позиций $\text{Fe}^{2+}(A)$. Она появляется благодаря влиянию спин-орбитального взаимодействия. В идеальном тетраэдрическом окружении основным состоянием является мультиплет 5E . В базисе волновых функций орбитального дублета $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ матричные элементы от оператора $U_0^{(2)}$ одинаковы, что соответствует лишь постоянному сдвигу величины градиента, который не зависит от температуры и магнитного упорядочения. Зависимость от температуры и типа магнитного упорядочения появляется при учете спин-орбитального взаимодействия, которое примешивает состояния возбужденного мультиплета 5T_2 к основному 5E . Эффективный оператор квадрупольного взаимодействия в пределах состояний основного мультиплета

получается во втором порядке теории возмущений путем перемножения матриц:

$$-\frac{1}{\Delta} \left\langle {}^5E, M_s \left| U_0^{(2)} \right| {}^5T_2, M_s \right\rangle \times \\ \times \left\langle {}^5T_2, M_s \left| \lambda LS \right| {}^5E, M_{s'} \right\rangle + \text{н.с.} \quad (34)$$

В итоге эффективный оператор градиента электрического поля оказывается пропорциональным произведению операторов:

$$V_Q(A) \sim -2\sqrt{\frac{2}{35}} \frac{\lambda}{\Delta} S_z U_\theta. \quad (35)$$

Здесь Δ — энергетический интервал между мультиплетами 5T_2 и 5E , $U_\theta = |\psi_2\rangle \langle \psi_2| - |\psi_1\rangle \langle \psi_1|$. Из (35) видно, что температурная зависимость градиента электрического поля позволяет селективно тестировать температурную зависимость намагниченности подсистемы ионов железа в тетраэдрических позициях. Эта интересная возможность не отмечалась ранее в литературе. На позициях (B) такой особенности не наблюдается. Матричные элементы соответствующего оператора получаются уже в первом порядке теории возмущения и в первом приближении не зависят от спиновых переменных. В первом приближении эффективный оператор градиента записывается в виде

$$V_Q(B) \sim -\frac{1}{\sqrt{70}} [3l_z^2 - l(l+1)]. \quad (36)$$

5. ОПЕРАТОР ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

Октаэдрическая позиция иона железа довольно сильно искажена и, как и тетраэдрическая, не имеет центра инверсии. Взаимодействие с электрическим полем в обеих позициях описываем эффективным гамильтонианом [28, 29]

$$H_E = \sum_{p,t,k} \left\{ E^{(1)} U^{(k)} \right\}_t^{(p)} D_t^{(1k)p}. \quad (37)$$

Здесь фигурные скобки обозначают прямое произведение сферических компонент электрического поля

$$E_0^{(1)} = E_z, \quad E_{\pm 1}^{(1)} = \pm(E_x \pm iE_y)/\sqrt{2}$$

и единичного тензорного оператора $U_q^{(k)}$. Индексы суммирования принимают значения $k = 0, 2, 4$, $p = 1, 3, 5$, $t = 0, \pm 3$. В системах координат с $\text{Im } B_3^{(4)} = 0$ параметры

$$\text{Im } D_3^{(12)3} = \text{Im } D_3^{(14)3} = \text{Im } D_3^{(14)5}$$

тоже равны нулю.

Величины $D_t^{(1k)p}$ определяются двумя вкладками:

$$D_t^{(1k)p} = D_t^{(1k)p}(\text{cf}) + D_t^{(1k)p}(\text{cov}). \quad (38)$$

Первый обусловлен перемешиванием состояний основной электронной конфигурации $3d^6$ с возбужденной конфигураций противоположной четности $3d^5 4p$. Аналитическое выражение для $D_t^{(1k)p}(\text{cf})$, при дополнительном учете фактора Лоренца $(\epsilon + 2)/3$ такое же, как и в теории вынужденных электрических дипольных переходов [30, 31]. Нечетное кристаллическое поле, приводящее к перемешиванию состояний $3d^6$ и $3d^5 4p$ на ионах железа в $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, рассчитано в работе [17]. Второй вклад обусловлен примешиванием состояний возбужденных конфигураций с переносом заряда от ионов кислорода в $3d$ -оболочку ионов железа. Влияние процессов переноса заряда (ковалентности) обычно учитывается методом молекулярных орбиталей, применение которого для наших целей по ряду причин затруднено. Ниже мы воспользуемся, как и при выводе оператора спин-орбитальной связи, методом наложения конфигураций с применением техники вторичного квантования [19].

Оператор (37) можно переписать в виде

$$H_E = -\frac{\epsilon' + 2}{3} \sum (-1)^q \hat{d}_q^{(1)} E_{-q}^{(1)}, \quad (39)$$

где $\hat{d}_q^{(1)}$ имеет смысл циклических компонент оператора электрического дипольного момента.

Для вывода оператора взаимодействия с электрическим полем используем общую формулу для оператора одночастичного типа (4). В качестве оператора f подставляем (39). Поскольку этот оператор не зависит от спиновых переменных, можно воспользоваться формулой

$$a_\eta^\dagger a_{\eta'} = \sum (2k+1) (-1)^{l-m_\eta} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_\eta & q & m_{\eta'} \end{pmatrix} U_q^{(k)}. \quad (40)$$

Здесь $U_q^{(k)}$ — неприводимый тензорный оператор, его приведенные одноэлектронные матричные элементы определены по формуле

$$(l \| u^{(k)} \| l) = 1.$$

В результате преобразований, аналогичных тем, что были описаны в разд. 3, получаем

$$D_t^{(1k)p}(\text{cov}) = \sum_k d^{(1k)p}(R_j) (-1)^t C_{-t}^{(p)}(\mathbf{n}_j). \quad (41)$$

Здесь $C_{-t}^{(p)}$ — сферический тензор, $\mathbf{n}_j$ — единичный вектор, направленный вдоль пары Fe–O_j относительно выбранной системы координат, сумма $1 + k + p$

четна. Для диэлектрической постоянной используем значение $\epsilon' = 9.1$ [4]. Величины $d^{(1k)p}(R_j)$ рассчитываются в локальных системах координат с общей осью z , направленной вдоль оси пары Fe–O, по формулам

$$d^{(1k)p}(R_j) = -\frac{\epsilon' + 2}{3} \times \sum (-1)^{1-k} \sqrt{2p+1} \begin{pmatrix} 1 & k & p \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \times d_{-q,q}^{(1k)}(R_j), \quad (42)$$

$$d_{-qq}^{(1k)} = (-1)^q \sum (2k+1) (-1)^{l-m_\eta} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_\eta & q & m_{\eta'} \end{pmatrix} \times \left\{ \lambda_{\eta\kappa} \left(\kappa \left| d_q^{(1)} \right| \rho \right) \lambda_{\rho\eta'} - 2 \left(\eta \left| d_q^{(1)} \right| \rho \right) \lambda_{\rho\eta'} \right\}. \quad (43)$$

Отметим, что из (43) следует, что k принимает только четные значения. В результате расчета получаем

$$\begin{aligned} d_{00}^{(10)} &\approx -\sqrt{\frac{1}{5}} |eR_j| \times \left\{ \lambda_\pi^2 + \lambda_\sigma^2 + 2\lambda_s^2 - 2S_\pi\lambda_\pi - S_\sigma\lambda_\sigma - S_s\lambda_s \right\}, \\ d_{00}^{(12)} &\approx \sqrt{\frac{10}{7}} |eR_j| \times \left\{ \lambda_\pi^2 + \lambda_\sigma^2 + \lambda_s^2 - S_\pi\lambda_\pi - S_\sigma\lambda_\sigma - S_s\lambda_s \right\}, \\ d_{00}^{(14)} &\approx -3\sqrt{\frac{18}{35}} |eR_j| \times \left\{ \lambda_\sigma^2 + \lambda_s^2 - \frac{4}{3}\lambda_\pi^2 - S_\sigma\lambda_\sigma - S_s\lambda_s + \frac{4}{3}S_\pi\lambda_\pi \right\}, \quad (44) \\ d_{-11}^{(12)} &= -\sqrt{\frac{10}{21}} |e|\lambda_\pi\lambda_s \langle r \rangle_{2s,2p}, \\ d_{-11}^{(14)} &= 2\sqrt{\frac{9}{7}} |e|\lambda_\pi\lambda_s \langle r \rangle_{2s,2p}. \end{aligned}$$

Для иона кислорода в формуле (44) $\langle r \rangle_{2s,2p} = -1.198$ ат. ед. [32]. Это значение было получено на радиальных хартри-фоковских волновых функциях из работы [33]. Рассчитанные нами значения величин $D_t^{(1k)p}$ приведены в табл. 3.

6. ТОНКАЯ СТРУКТУРА МУЛЬТИПЛЕТОВ ${}^5\text{E}$ И ${}^5\text{T}_2$

Тонкая структура мультиплетов ${}^5\text{E}$ и ${}^5\text{T}_2$ обусловлена влиянием низкосимметричной компоненты кристаллического поля, спин-орбитального взаимодействия H_{SO} , обменных (молекулярных) полей

Таблица 3. Рассчитанные значения вкладов (38) в параметры эффективного дипольного момента для обеих позиций Fe^{2+} (в ат. ед.)

$D_t^{(1k)p}$	$\text{Fe}^{2+}(\text{A})$		$\text{Fe}^{2+}(\text{B})$	
	cf	cov	cf	cov
$D_0^{(10)1}$	0	-0.2509	0	0.0772
$D_0^{(12)1}$	0.3366	-0.3237	-0.5991	0.0787
$D_0^{(12)3}$	0.3574	-3.9606	-0.0810	0.8647
$D_0^{(14)3}$	2.4920	-0.3957	-0.5644	0.0507
$D_0^{(14)5}$	-0.0982	0.4705	-0.0107	0.0858
$D_3^{(12)3}$	-0.1893	1.9073	-0.0622	0.5161
$D_3^{(14)3}$	-1.3201	0.1806	-0.4347	-0.0032
$D_3^{(14)5}$	0.0590	0.2285	0.0589	-0.1533

$H_{EX}^{(A)} = I_A S_Z$ и $H_{EX}^{(B)} = I_B S_Z$, а также действием спин-спинового взаимодействия и внешнего магнитного поля. Поскольку параметры этих взаимодействий много меньше энергетического интервала между центрами тяжести мультиплетов ${}^5\text{E}$ и ${}^5\text{T}_2$, для уменьшения числа параметров тонкой структуры удобно применить метод эффективного гамильтониана.

6.1. Эффективные операторы для мультиплета $\text{Fe}^{2+}({}^5\text{E})$

Расчет с использованием операторной формы теории возмущений приводит к следующей формуле для эффективного оператора тонкой структуры мультиплета $\text{Fe}^{2+}({}^5\text{E})$:

$$\begin{aligned} H_A &= \lambda (c_1^2 - 2c_2^2) S_z U_\vartheta + V_{SO} - \\ &- \frac{\lambda^2}{\Delta_4} \left[9c_1^2 c_2^2 S_2^2 U_A + \frac{1}{4} \left(3\frac{\Delta_4}{\Delta_3} c_1^2 + 2 \right) \times \right. \\ &\quad \times (S_+ S_- + S_- S_+) U_A - \\ &\quad \left. - \frac{1}{4} \left(3c_1^2 \frac{\Delta_4}{\Delta_3} - 2 \right) U_\vartheta (S_+ S_- - S_- S_+) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{4} c_1^2 \frac{\Delta_4}{\Delta_3} (S_+^2 + S_-^2) U_\epsilon - i \frac{3}{4} c_1^2 \frac{\Delta_4}{\Delta_3} (S_+^2 - S_-^2) U_\alpha + \right. \\ &\quad \left. + 3c_1 c_2 \left(\frac{iU_\alpha + U_\epsilon}{2} (S_z S_+ + S_+ S_z) - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{iU_\alpha - U_\epsilon}{2} (S_z S_- + S_- S_z) \right) \right] + \\ &+ I_z S_z + \mu_B (c_1^2 - 2c_2^2) U_\vartheta B_z + 2\mu_B (\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}). \quad (45) \end{aligned}$$

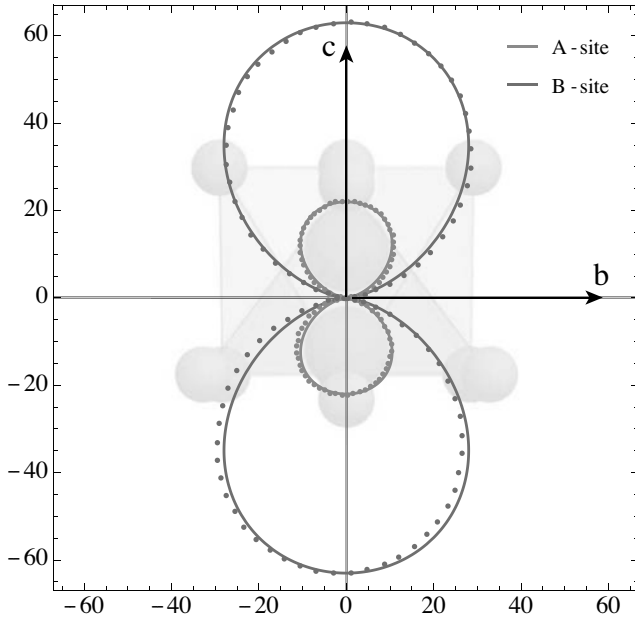


Рис. 3. Диаграмма энергии магнитной анизотропии $E_A(\mathbf{r})$ для различных значений направления спина в единицах см^{-1} . Красные точки соответствуют основному состоянию эффективного оператора (45), синие точки — оператора (55); сплошные линии — аппроксимация формулами (48) с постоянными (в см^{-1}) $K_1^{(A)} \approx 36$, $K_2^{(A)} \approx -14$ и $K_1^{(B)} \approx 90$, $K_2^{(B)} \approx -27$

Коэффициенты волновых функций орбитального дублета в базисе состояний $|M_L\rangle$ для позиции A1

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= c_1 |1\rangle - c_2 |-2\rangle, \\ |\psi_2\rangle &= c_1 |-1\rangle + c_2 |2\rangle \end{aligned} \quad (46)$$

равны $c_1 = 0.8462$, $c_2 = 0.5329$. Эффективные операторы в пространстве состояний орбитального дублета определены следующим образом:

$$\begin{aligned} U_A &= |\psi_1\rangle \langle \psi_1| + |\psi_2\rangle \langle \psi_2|, \\ U_\vartheta &= |\psi_1\rangle \langle \psi_1| - |\psi_2\rangle \langle \psi_2|, \\ U_\epsilon &= |\psi_1\rangle \langle \psi_2| + |\psi_2\rangle \langle \psi_1|, \\ U_\alpha &= -i(|\psi_1\rangle \langle \psi_2| - |\psi_2\rangle \langle \psi_1|). \end{aligned} \quad (47)$$

Оператор $I_z S_z$ соответствует энергии взаимодействия спина с обменным (молекулярным) полем, действующим со стороны окружающих ионов железа. При этом используется приближение молекулярного поля. Последние два слагаемых учитывают взаимодействие орбитального и спинового моментов с внешним магнитным полем.

Напомним, что при отсутствии тригональных искажений

$$c_1 = \sqrt{2/3}, \quad c_2 = \sqrt{1/3}.$$

В этом случае первое слагаемое в эффективном операторе (45) обращается в нуль. В нашем случае

$$c_1^2 - 2c_2^2 = 0.1481$$

и так как параметр спин-орбитальной связи довольно большой, $\lambda = -90 \text{ см}^{-1}$, то получается, что первое слагаемое в (45) дает важный вклад в параметр энергии одноионной магнитной анизотропии, равный 13 см^{-1} , что сравнимо с рекордно большим значением параметра магнитной анизотропии в PbMnBO_4 [34].

Рассчитанные нами значения оператора энергии (45) при различных направлениях спина (см. рис. 3) показывают явно выраженную анизотропию типа легкая ось. Ее принято описывать выражением [35]

$$E_A = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots, \quad (48)$$

где θ — угол между легкой осью и направлением спина, K_i — феноменологические константы анизотропии, получаемые из эксперимента или микроскопической модели.

Отметим, что рассчитанное значение магнитного момента $4.30 \mu_B$ близко к экспериментальному $4.21 \mu_B$, полученному методами мессбауэровской спектроскопии [7].

Эффективный оператор взаимодействия электронных состояний иона $\text{Fe}^{2+}({}^5\text{E})$ с электрическим полем получается во втором порядке теории возмущений и имеет вид

$$H_{\text{eff}} = [G_1 S_z E_z + G_2 (S_+ E_- + S_- E_+)] U_\vartheta, \quad (49)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} G_1 &= \frac{3\lambda c_1 c_2}{\Delta_4} \left\{ \langle \psi_4 | H_E^{(z)} | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | H_E^{(z)} | \psi_4 \rangle \right\}, \\ G_2 &= \frac{\lambda}{2\Delta_1 \sqrt{2}} \left\{ \langle \psi_5 | H_E^{(-1)} | \psi_1 \rangle + \langle \psi_4 | H_E^{(1)} | \psi_2 \rangle \right\} + \\ &+ \frac{\lambda \sqrt{3}}{4\Delta_3} c_1 \left\{ \langle \psi_1 | H_E^{(-1)} | \psi_3 \rangle + \langle \psi_2 | H_E^{(1)} | \psi_3 \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (50)$$

Волновые функции возбужденного орбитального триплета определены следующим образом:

$$\begin{aligned} |\psi_3\rangle &= |M_L = 0\rangle, \\ |\psi_4\rangle &= C_1 |-2\rangle + C_2 |1\rangle, \\ |\psi_5\rangle &= C_1 |2\rangle - C_2 |-1\rangle. \end{aligned} \quad (51)$$

Таблица 4. Уровни энергии $\text{Fe}^{2+}({}^5\text{E})$ (в см^{-1}).
Параметры гамильтониана (в см^{-1}): $\lambda = -90$,
 $B_0^{(2)} = 1250$, $B_0^{(4)} = 5500$, $B_3^{(4)} = 6040$

PM, $V_{SO} = 0$	PM, $V_{SO} \neq 0$	AFM, $I_z = 70$
0	0	0
3.5	3.2	45.1
18.7	15.5	82.3
18.7	15.5	106.1
36.4	30.1	163.5
36.4	30.1	163.6
46.7	38.5	223.6
67.3	55.0	239.4
67.3	55.0	288.4
68.3	56.7	326.2

В формулах (50) использованы обозначения

$$\begin{aligned}
 H_E^{(z)} &= -d_0^{(1)} = H_E/E_z, \\
 H_E^{(1)} &= d_{-1}^{(1)} = H_E/E_1^{(1)} = \\
 &= -\sqrt{2}H_E/(E_x + iE_y), \quad (52) \\
 H_E^{(-1)} &= d_1^{(1)} = H_E/E_{-1}^{(1)} = \\
 &= \sqrt{2}H_E/(E_x - iE_y).
 \end{aligned}$$

Отметим, что при обсуждении вопроса об эрмитовости и инвариантности оператора (49) относительно обращения знака времени следует принять во внимание следующее соотношение:

$$U_\vartheta = |\psi_1\rangle\langle\psi_1| - |\psi_2\rangle\langle\psi_2| = -\frac{1}{24c_1c_2} (L_+^3 + L_-^3), \quad (53)$$

где

$$L_+ = L_x + iL_y, \quad L_- = L_x - iL_y.$$

Результаты расчета уровней энергии представлены в табл. 4.

6.2. Энергетическая схема уровней мультиплета $\text{Fe}^{2+}({}^5\text{T}_2)$ в октаэдрических позициях

Для качественной интерпретации структуры нижайших уровней энергии удобно использовать представление эффективного орбитального момента $l = 1$. Волновые функции начального приближения запишем в виде [36]

$$\begin{aligned}
 |m = 1\rangle &= \sqrt{1/3} |1\rangle + \sqrt{2/3} |-2\rangle, \\
 |m = 0\rangle &= |0\rangle, \\
 |m = -1\rangle &= \sqrt{1/3} |-1\rangle - \sqrt{2/3} |2\rangle.
 \end{aligned} \quad (54)$$

Таблица 5. Уровни энергии $\text{Fe}^{2+}({}^5\text{T}_2)$ (в см^{-1}).
Параметры гамильтониана (в см^{-1}): $\lambda = -100$,
 $\rho = 0.18$, $B_0^{(2)} = 1280$, $B_0^{(4)} = -10100$,
 $B_3^{(4)} = -11500$

PM, $V_{SO} = 0$	PM, $V_{SO} \neq 0$	AFM, $I_z = 21$
0	0	0
0	2.0	81.2
39.0	39.1	96.8
137.6	130.6	184.5
186.5	174.5	221.1
186.5	185.4	236.0
281.5	273.9	292.5
281.5	274.1	351.3
438.2	407.9	404.0
438.2	407.9	508.0
693.3	671.2	672.5
693.3	673.5	740.7
727.6	711.2	761.9
727.6	721.3	776.2
737.4	724.1	791.0

В базисе состояний (54) эффективный оператор энергетической схемы уровней энергии мультиплета ${}^5\text{T}_2$ имеет вид

$$\begin{aligned}
 H_B &= b_0^{(2)} [3l_z^2 - l(l+1)] + V_{SO} - \lambda(\mathbf{S} \cdot \mathbf{l}) + \\
 &+ \rho(\mathbf{S} \cdot \mathbf{l})^2 + \mu_B(2\mathbf{S} - \mathbf{l}) \cdot \mathbf{H} + I_c S_z. \quad (55)
 \end{aligned}$$

Параметр $b_0^{(2)}$ является комбинацией величин

$$\begin{aligned}
 b_0^{(2)} &= -\frac{1}{7}B_0^{(2)} - \frac{20}{189}B_0^{(4)} + \\
 &+ \frac{1}{27}\sqrt{\frac{10}{7}}(B_3^{(4)} - B_{-3}^{(4)}). \quad (56)
 \end{aligned}$$

При указанных в табл. 5 параметрах $b_0^{(2)} = -132 \text{ см}^{-1}$.

Обратим внимание на необычное происхождение магнитной анизотропии. Она определяется первым слагаемым в (55), т. е. фиктивным орбитальным моментом, а не спиновым. Ось магнитной анизотропии направлена вдоль оси c кристалла. Этот вывод соответствует экспериментальным данным [7]. Учитывая, что $\lambda \sim -100 \text{ см}^{-1}$ [18], мы заключаем, что из-за магнитной анизотропии стабилизируются состояния $|m_l = 1\rangle|M_s = -2\rangle$ и $|m_l = -1\rangle|M_s = 2\rangle$. Интересно отметить, что наличие двух вариантов направления магнитных моментов согласовано с антиферромагнитным упорядочением этих магнитных момен-

тов из-за обменного взаимодействия. Далее, из (55) следует, что спин-орбитальное взаимодействие приводит к формированию мультиплетов с фиктивным моментом $j = 1, 2, 3$. Поскольку $\lambda < 0$, нижним оказывается мультиплет с $j = 1$. Этот наш результат объясняет применимость описания трех нижних состояний иона моделью эффективного спина $S = 1$, которая была использована в работе [37] для доказательства того, что группа трех линий поглощения в терагерцевом спектре обусловлена возбуждениями иона железа, а не коллективными спиновыми возбуждениями (электромагнонами), как это предполагалось в работе [38]. Происхождение довольно большого отличия магнитного момента от чисто спинового значения, измеренного методами мессбауэровской спектроскопии в работе [7], объясняется следующим образом. Из вида оператора взаимодействия с магнитным полем в формуле (55) следует, что фактор Ланде спин-орбитальных мультиплетов в нашем случае определяется формулой

$$\Lambda(j) = 2 - 3 \frac{j(j+1) + l(l+1) - S(S+1)}{2j(j+1)}. \quad (57)$$

При $j = 1$ магнитный момент равен $7/2 \mu_B$. Дополнительно надо учесть, что первое слагаемое в (55) примешивает к основному возбужденные состояния. Учитывая правила отбора для матричных элементов от оператора кристаллического поля $\Delta j = 0$, заключаем, что основным состояниям соответствуют волновые функции

$$\begin{aligned} |1\rangle &= c_1|-1, 2\rangle + c_2|0, 1\rangle + c_3|1, 0\rangle, \\ |-1\rangle &= c_1|1, -2\rangle + c_2|0, -1\rangle + c_3|-1, 0\rangle. \end{aligned} \quad (58)$$

При значениях параметров (в см^{-1}) $b_0^2 = -132$, $\lambda = -100$, $\rho = 0.18$, $I_z = 21$ в результате диагонализации оператора (55) получаем $c_1 = 0.9518$, $c_2 = -0.2418$, $c_3 = 0.1880$ и, следовательно, $\mu_z(B1) = -4.75\mu_B$, $\mu_z(B2) = 4.75\mu_B$, что достаточно близко к экспериментальным данным для антиферромагнитной фазы ($\pm 4.83\mu_B$) [7].

Рассчитанные нами уровни энергии мультиплета 5T_2 приведены в табл. 5.

Матричные элементы оператора взаимодействия с электрическим полем (37) в базисе состояний (51) воспроизводятся оператором

$$H'_E = \sum_{k,p,t} T_t^{(1k)p} \left\{ E^{(1)} u^{(k)} \right\}_t^{(p)}. \quad (59)$$

Здесь взаимодействие эффективного орбитального момента $l = 1$ с электрическим полем описывается тремя параметрами $T_0^{(12)1}$, $T_0^{(12)3}$, $\text{Re} T_3^{(12)3}$, а $\text{Im} T_3^{(12)3} = 0$.

Отметим, что из-за асимметрии перекрывания состояний $3d$ -электрона с волновыми функциями ионов кислорода отличен от нуля также параметр $T_0^{(10)1}$. Однако соответствующее слагаемое в (59) не изменяется при изменении ориентации магнитных моментов. При анализе магнитоэлектрических эффектов, обусловленных переориентацией спинов, оно может быть опущено из рассмотрения. Для составления матрицы оператора (59) в базисе состояний $|lm\rangle$ достаточно рассчитать три матричных элемента:

$$\begin{aligned} \langle 0 | H'_E | 0 \rangle &= -2 \langle \pm 1 | H'_E | \pm 1 \rangle = \\ &= \frac{2}{5} \left[\frac{1}{\sqrt{3}} T_0^{(12)1} - \frac{1}{\sqrt{2}} T_0^{(12)3} \right] E_0^{(1)}, \\ \langle 1 | H'_E | 0 \rangle &= -\langle 0 | H'_E | -1 \rangle = \\ &= - \left[\frac{\sqrt{3}}{10} T_0^{(12)1} + \frac{\sqrt{2}}{10} T_0^{(12)3} \right] E_{-1}^{(1)}, \\ \langle 1 | H'_E | -1 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{5}} T_3^{(12)3} E_1^{(1)}. \end{aligned} \quad (60)$$

Первый из них описывает энергию поляризации вдоль оси z , второй и третий — в плоскости xy . Теоретические оценки величин матричных элементов (60) получаются через значения параметров оператора (37). Так, сравнивая (37) и (39), находим необходимое нам в данной работе выражение для матричного элемента эффективного оператора электрического дипольного момента:

$$\begin{aligned} \langle 0 | d_z | 0 \rangle &= -\frac{2}{5} \sqrt{\frac{1}{7}} D_0^{(12)1} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{6}{7}} D_0^{(12)3} + \\ &+ \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{35}} D_0^{(14)3} - \sqrt{\frac{2}{63}} D_0^{(14)5}. \end{aligned} \quad (61)$$

7. ОЦЕНКА ИОННОГО МЕХАНИЗМА ПОЛЯРИЗАЦИИ

Суммарный дипольный момент ионов элементарной ячейки рассчитываем по формуле [4]

$$\mathbf{p} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i. \quad (62)$$

Координаты всех ионов в ячейке приведены в работе [15] при двух температурах: 275 К и 1.7 К. Первая соответствует парамагнитной фазе, вторая — антиферромагнитной. В результате расчета получаем следующие значения для компонент электрической поляризации: $P_a = P_b = 0$, $P_c(275) = -13.774 \text{ мКл/см}^2$,

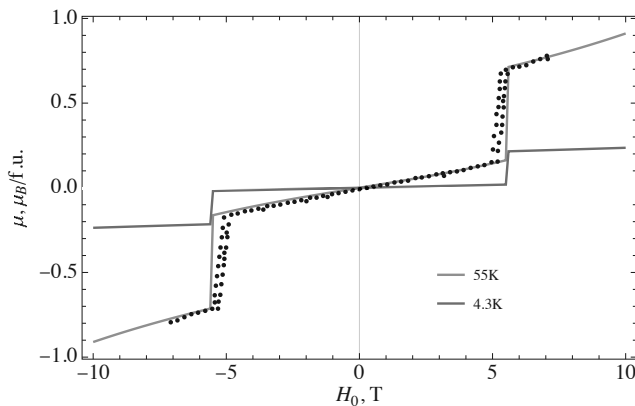


Рис. 4. Зависимости намагниченности от величины приложенного магнитного поля вдоль оси c кристалла в фазах AFM ($|H_0| < H_{cr} = 5.5$ Тл) и FRM ($|H_0| > H_{cr}$). Черные точки — экспериментальные значения из работы [4] (при $T = 55$ К)

$P_c(1.7) = -13.937$ мкКл/см², следовательно, $P_c(1.7) - P_c(275) = -1625$ мкКл/м². Эта оценка дает представление об изменении величины электрической поляризации из-за теплового расширения решетки при изменении объема элементарной ячейки от $V_{275K} = 291.105 \text{ \AA}^3$ до $V_{1.7K} = 290.661 \text{ \AA}^3$. Температурная зависимость постоянных решетки при $T_N = 60$ К тщательно исследована в работе [15]. Оказалось, что параметр решетки a изменяется непрерывно. Изменение параметра решетки c при $T = T_N$ составляет величину всего лишь порядка 10^{-5} с. В этой связи логично заключить, что изменение электрической поляризации из-за магнито-стрикции при фазовом переходе из парамагнитной фазы в антиферромагнитную составляет порядка 50 мкКл/м². Таким образом, мы приходим к выводу, что ионный механизм поляризации не объясняет скачка электрической поляризации 3400 мкКл/м², обнаруженного в работах [4, 5] при переходе из парамагнитной фазы в антиферромагнитную.

8. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКЕ

Фазовый переход из антиферромагнитной фазы в фазу ферромагнетика происходит при наложении внешнего магнитного поля $B_z > 5$ Тл, при этом $P_z(\text{FRM}) - P_z(\text{AFM}) = -1400$ мкКл/м² [4, 5]. Изменение магнитного момента на формульную единицу составляет $-0.5 \mu_B$. Рассчитанная нами полевая зависимость намагниченности образца приведена на рис. 4.

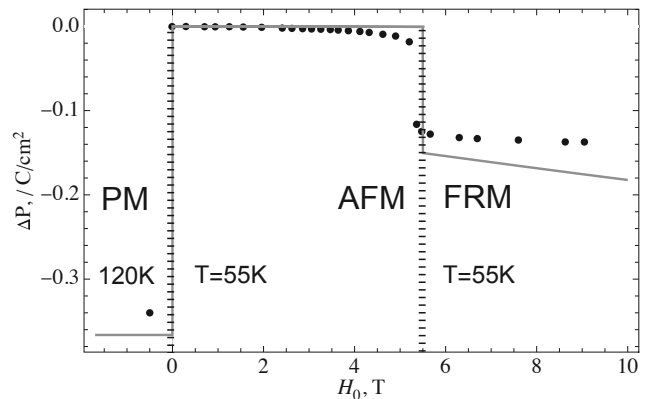


Рис. 5. Полевая и температурная зависимости изменения электрической поляризации при фазовом переходе из PM- в AFM- и в FRM-фазу. Черные точки — экспериментальные значения из работы [4]. Линии из горизонтальных штрихов определяют границы фаз: PM-AFM при 0 Тл (меняется температура) и AFM-FRM при ~ 5.5 Тл

При расчете изменений дипольных моментов ионов железа в позициях A2 и B2 учитываем изменение знаков параметров $B_3^{(4)}$, $d_t^{(1k)p}$, I_z , соответствующих позициям A1 и B1, соответственно. При изменении знака I_z автоматически меняется знак μ_z , но величины приращений электрических дипольных моментов Δp_z остаются неизменными. Это связано с тем, что изменения в знаках $B_3^{(4)}$ и $d_3^{(1k)p}$ взаимно компенсируются.

Оператор квадрупольного момента имеет вид ($\langle r^2 \rangle = 1.393$ ат. ед.)

$$Q_{zz} = -\frac{2}{21} |e| \langle r^2 \rangle [3L_z^2 - L(L+1)]. \quad (63)$$

Численные значения Q_{zz} , приведенные в табл. 6, могут быть использованы в дальнейшем для расчета квадруполь-квадрупольных взаимодействий, которые вместе с взаимодействием орбитальных моментов через поле деформаций определяют особенности кооперативного эффекта Яна–Теллера в этом кристалле.

Значение электрической поляризации в расчете на единицу объема получается путем суммирования вкладов по всем четырем позициям железа внутри элементарной ячейки. Рассчитанное нами изменение поляризации элементарной ячейки, индуцированное магнитным упорядочением, приведено на рис. 5.

В результате находим, что при фазовых переходах из PM- в AFM-фазу и затем при наложении магнитного поля из AFM- в FRM-фазу (см. рис. 4, 5) для скачков поляризации получаются следующие

Таблица 6. Рассчитанные значения I_z , μ_z , Q_{zz} и d_z . Величины внешних магнитных полей в FRM-фазах равны 6 Тл (при 55 К) и 14 Тл (при 4.2 К). Обозначения: П — позиция, PM, AFM, FRM — фазы

		120 K	55 K	55 K	4.2 K	4.2 K
	П	PM	AFM	FRM	AFM	FRM
I_z , см ⁻¹	A1	0	70	−29	70	−29
	A2	0	−70	−29	−70	−29
	B1	0	21	29	21	29
	B2	0	−21	29	−21	29
μ_z , μ_B	A1	0	4.80	−4.15	4.31	−4.17
	A2	0	−4.80	−4.15	−4.31	−4.17
	B1	0	5.83	5.73	4.71	4.77
	B2	0	−5.83	5.73	−4.71	4.77
Q_{zz} , Å ² e	A1	0	−0.10	0.06	−0.21	0.18
	A2	0	0.10	0.06	0.21	0.18
	B1	−0.03	−0.03	−0.03	−0.03	−0.03
	B2	−0.03	−0.03	−0.03	−0.03	−0.03
d_z , 10 ^{−15} мкКл·Å	A1	1.48	5.74	4.06	5.90	5.28
	A2	1.48	5.74	4.06	5.90	5.28
	B1	8.27	7.60	7.43	7.42	7.28
	B2	8.27	7.60	7.43	7.42	7.28

значения:

$$\begin{aligned} |\Delta P_{PM,120K \rightarrow AFM,55K}| &= \\ &= 0.368 \text{ мкКл/м}^2 (\text{эксп.} \approx 0.34 [4]), \\ |\Delta P_{AFM,55K \rightarrow FRM,55K}| &= \\ &= 0.149 \text{ мкКл/м}^2 (\text{эксп.} \approx 0.13 [4]). \end{aligned} \tag{64}$$

Как видно, рассчитанные значения по знаку и по порядку величины воспроизводят экспериментальные. В этой связи мы делаем вывод, что изменение электрической поляризации при магнитных фазовых переходах главным образом объясняется изменением эффективных обменных (молекулярных) полей, действующих на ионы железа. Изменение молекулярных полей приводит к перестройке энергетической схемы уровней тонкой структуры ионов железа. Меняются волновые функции и, как следствие, изменяется взаимодействие 3*d*-электронов с электрическим полем.

Рассчитанные величины магнитных и электрических моментов ионов железа для различных фаз приведены в табл. 6 и схематически проиллюстрированы на рис. 6. Как можно заметить из двух последних столбцов табл. 6, эффект скачка поляризации выражен заметно слабее при понижении температуры. Это связано с изменением заселенностей возбужденных состояний ионов железа.

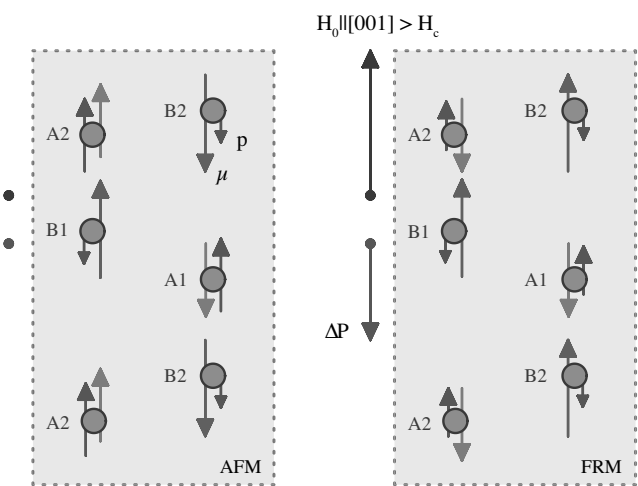


Рис. 6. Схематическое распределение магнитных и индуцированных электрических дипольных моментов ионов Fe²⁺ в элементарных ячейках (AFM- и FRM-фазы). Красные и синие стрелки соответствуют магнитным моментам [11] в позициях подрешетки А, В. Фиолетовые стрелки — рассчитанные в данной работе индуцированные электрические дипольные моменты электронных оболочек ионов железа. Длины стрелок примерно соответствуют относительным величинам рассчитанных векторов

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен электронный механизм взаимосвязи магнитных и электрических структур в подсистеме магнитных моментов ионов железа в Fe₂Mo₃O₈. Кратко он поясняется следующим образом: при магнитных фазовых переходах изменяются обменные (молекулярные) поля, действующие на ионы железа, из-за переориентации магнитных моментов. Это приводит к изменению энергетических уровней и волновых функций. Вследствие этого на ионах железа происходит изменение индуцированных электрических дипольных моментов. При этом можно говорить о связи магнитной структуры и структуры распределения индуцированных электрических дипольных моментов по различным позициям в элементарной ячейке, т. е. о взаимосвязи магнитных и электрических структур. Важным элементом описанного механизма является подробный анализ тонкой структуры основных термов ионов железа. В данной работе получены операторы энергии спин-орбитальной связи, учитывающие эффекты перекрывания электронных орбит 3*d*-электронов с 2*p*- и 2*s*-электронами.

Рассчитанные энергетические спектры низколежащих состояний позволили в рамках единой микроскопической модели объяснить особенности

строения энергетических схем уровней ионов железа в различных фазах, природу магнитной анизотропии, температурную зависимость градиентов электрических полей на ядрах железа и предложить структуру индуцированных электрических дипольных моментов в антиферромагнитной и ферромагнитной фазах. Полученные выражения для эффективных гамильтонианов содержат минимально возможные наборы параметров и могут быть использованы при анализе энергетических схем уровней и магнитоэлектрических эффектов в других соединениях переходных металлов, содержащих ионы с орбитально вырожденными состояниями.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 19-12-00244).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва (1972).
2. K. Singh, A. Maignan, C. Simon, and C. Martin, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 172903 (2011).
3. A. Maignan, C. Martin, K. Singh, C. Simon, O. Lebedev, and S. Turner, *J. Sol. St. Chem.* **195**, 41 (2012).
4. Y. Wang, G. L. Pascut, B. Gao, T. A. Tyson, K. Haulle, V. Kiryukhin, and S. W. Cheong, *Sci. Rep.* **5**, 12268 (2015).
5. T. Kurumaji, S. Ishiwata, and Y. Tokura, *Phys. Rev. X* **5**, 031034 (2015).
6. W. H. McCarroll, L. Katz, and R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 5410 (1957).
7. F. Varret, H. Czeskleba, F. Hartmann-Boutron, and P. Imbert, *J. Phys. France* **33**, 549 (1972).
8. H. Czeskleba, P. Imbert, and F. Varret, *AIP Conf. Proc.* **5**, 811 (1972).
9. P. Strobel, Y. Le Page, and S. P. McAlister, *J. Sol. St. Chem.* **42**, 242 (1982).
10. Y. Le Page and P. Strobel, *Acta Cryst. B* **38**, 1265 (1982).
11. D. Bertrand and H. Kerner-Czeskleba, *J. Phys. France* **36**, 379 (1975).
12. A. Sasaki, S. Yui, and M. Yamaguchi, *Mineral. J.* **12**, 393 (1985).
13. T. N. Stanislavchuk, A. S. Krylov, A. V. Nikitin, A. V. Suslov, V. A. Gasparov, and A. V. Pronin, *Phys. Rev. B* **102**, 115126 (2020).
14. I. V. Solov'yev and S. V. Streltsov, *Phys. Rev. Mater.* **3**, 114402 (2019).
15. S. Reschke, A. A. Tsirlin, N. Khan, L. Prodan, V. Tsurkan, I. Kézsmárki, and J. Deisenhofer, *Phys. Rev. B* **102**, 094307 (2020).
16. Y. M. Sheu, Y. M. Chang, C. P. Chang, Y. H. Li, K. R. Babu, G. Y. Guo, T. Kurumaji, and Y. Tokura, *Phys. Rev. X* **9**, 031038 (2019).
17. М. В. Еремин, К. В. Васин, А. Р. Нурмухаметов, *Опт. и спектр.* **131**, 478 (2023).
18. M. Eremin, K. Vasin, and A. Nurmukhametov, *Materials* **15**, 8229 (2022).
19. М. В. Еремин, Автореферат дисс. ... докт. физ.-матем. наук, Казань (1987).
20. A. A. Mrsetich and R. E. Watson, *Phys. Rev.* **143**, 335 (1966).
21. Du Maolu and Cz. Rudowicz, *Phys. Rev. B* **46**, 8974 (1992).
22. B. Judd, *Second Quantization in Atomic Spectroscopy*, Johns Hopkins Press, Baltimore (1987).
23. E. Clementi and C. Roetti, *Atom. Data Nucl. Data Tables* **14**, 177 (1974).
24. P. Freund, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **7**, L33 (1974).
25. P. Freund, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **16**, 5039 (1983).
26. М. В. Еремин, *Опт. и спектр.* **68**, 860 (1990).
27. R. P. Gupta and S. K. Sen, *Phys. Rev. A* **8**, 1169 (1973).
28. А. А. Корниенко, М. В. Еремин, *ФТТ* **19**, 52 (1977).
29. M. V. Eremin, *Phys. Rev. B* **100**, 140404(R) (2019).
30. B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
31. J. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
32. А. А. Корниенко, М. В. Еремин, *ФТТ* **20**, 616 (1978).
33. E. Clementi and A. D. McLean, *Phys. Rev.* **133**, A419 (1964).
34. A. Pankrats, K. Sablina, and M. Eremin, *J. Magn. Magn. Mat.* **414**, 82 (2016).
35. S. Krupička, *Physik der Ferrite und der Verwandten Magnetischen Oxide*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (1973).
36. B. R. Hollebone and J. C. Donini, *Theor. Chem. Acta (Berl.)* **37**, 233 (1975).
37. S. Yu, B. Gao, J. W. Kim, S.-W. Cheong, M. K. L. Man, J. Madéo, K. M. Dani, and D. Talbaev, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 037601 (2018).
38. T. Kurumaji, Y. Takahashi, J. Fujioka, R. Masuda, H. Shishikura, S. Ishiwata, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **95**, 020405 (2017).

НИЗКОРАЗМЕРНЫЙ МАГНЕТИЗМ В НАМИБИТЕ $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$

Л.В. Шванская^{a,b}, Т.Д. Бушинева^a, А.Г. Иванова^c, З.В. Пчелкина^{d,e},*

*Т.М. Васильчикова^{a,b}, О.С. Волкова^{a,b}, А.Н. Васильев^{a,b**}*

^a Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

^b Национальный исследовательский технологический университет МИСИС
119049, Москва, Москва

^c Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук
119333, Москва, Россия

^d Уральский федеральный университет имени С.М. Кирова и Б.Н. Ельцина
620002, Екатеринбург Россия

^e Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 19 февраля 2022 г.,
после переработки 19 апреля 2023 г.
Принята к публикации 23 апреля 2023 г.

Синтетический аналог редкого вторичного минерала намибита, $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$, получен гидротермальным методом. В кристаллической структуре этого соединения присутствуют изолированные однородные цепочки медь-кислородных октаэдров, соединенных по вершине. Измерения магнитной восприимчивости χ и намагниченности M не дают указаний на формирование дальнего магнитного порядка в интервале температур 2–300 К. Измерения теплоемкости C_p позволяют предположить формирование спинстекольного состояния при низких температурах. Электронный парамагнитный резонанс в X-диапазоне регистрирует только сигнал от примеси при низких температурах. Первопринципные вычисления определяют обменное взаимодействие в цепочках $J = 555$ К, при том, что обменные взаимодействия между цепочками оказываются на один-два порядка меньшими. Тем самым, намибит представляет собой редкий пример неупорядоченной полуцелочисленной спиновой цепочки.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой

DOI: 10.31857/S0044451023100127
EDN: XRAJQZ

1. ВВЕДЕНИЕ

Среди разнообразных объектов низкоразмерного магнетизма изолированные цепочки спинов представляют особый интерес [1–7]. Однородная цепочка полуцелочисленных спинов не обладает щелью в спектре триплетных возбуждений, в изотропном

случае она разупорядочена, но анизотропия обменного взаимодействия может приводить к установлению дальнего магнитного порядка при $T = 0$ К [8]. Систему с малой обменной анизотропией можно описать чистой формой Гейзенберга JS_iS_j , тогда как форму Изинга $JS_i^zS_j^z$ следует использовать в сильно анизотропных случаях [9]. Температурная зависимость магнитной восприимчивости, $\chi(T)$, гейзенберговской антиферромагнитной цепочки со спином $S = 1/2$ демонстрирует широкий максимум при $T_{max} \sim 0.64J$, где J представляет собой параметр внутрицепочечного обменного взаимодействия. С понижением температуры величина χ уменьшается примерно на 15% от своего значения в

* E-mail: lshvanskaya@mail.ru

** E-mail: anvas2000@yahoo.com

максимуме. Изинговская цепочка обнаруживает широкий максимум на кривой $\chi(T)$ при $T_{max} = 0.5J$, после чего восприимчивость стремится к нулю при $T = 0$ К.

В настоящей работе мы впервые представляем результаты синтеза, исследования термодинамических и резонансных свойств синтетического аналога намибита, $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$, особенностью магнитной подсистемы которого являются изолированные однородные цепочки полуцелочисленных спинов на ионах двухвалентной меди.

2. СИНТЕЗ И ПЕРВИЧНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

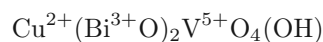
Намибит, $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$, представляет собой редкий вторичный минерал гидротермальных полиметаллических жил и гранитных пегматитов. Впервые он был обнаружен в небольшой полиметаллической жиле в окрестностях Хориксаса в северо-западной Намибии [10] и назван в честь пустыни Намиб. Недавно, в условиях гидротермального эксперимента при температуре 417°C и давлении 480–500 атмосфер был получен никель-фосфатный аналог намибита, $\text{Ni}(\text{BiO})_2\text{PO}_4\text{OH}$ [11]. До настоящего времени его магнитные свойства экспериментально не исследовались. Наши опыты по фазообразованию в системе Cu-V-Bi-O с карбонатами натрия и калия в качестве минерализаторов показали, что получение синтетического аналога намибита $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ возможно при существенно более низких значениях температур и давлений, а именно 230°C и давлении до 300 атм. Пластинчатые кристаллы ярко-зеленого цвета синтетического намибита размером до 0.5 мм, как показано на рис. 1, были получены при соотношении основных компонентов: $\text{Cu} : \text{Bi} : \text{V} = 2 : 3 : 5$ в присутствии 1 моля K_2CO_3 . В этом случае основной побочной фазой при кристаллизации намибита является $\beta\text{-Bi}_3\text{O}_3\text{VO}_4$ в количестве около 30% от общего объема продуктов кристаллизации. Механическое разделение этих двух фаз не представляло сложностей, поскольку кристаллы отличаются и по цвету, и по морфологии.

Параметры элементарной ячейки для синтезированных монокристаллов $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ определены на дифрактометре XtalLAB Synergy-DW с детектором HYPH-Arc 150 (излучение $\text{Mo K}\alpha$, графитовый монохроматор) при 100 К. $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа $P\bar{1}$, с параметрами элементарной ячейки $a = 6.210(1)$, $b = 7.398(1)$, $c = 7.471(1)$

Å, $\alpha = 90.10(1)$, $\beta = 108.73(1)$, $\gamma = 107.47(1)^\circ$, $V = 308.22(8)$ Å³, $Z = 2$. Эти данные находятся в хорошем согласии с параметрами природного намибита [12].

По данным качественного рентгеноспектрального анализа, выполненного на энергодисперсионном спектрометре JEOL JSM-6480LV Oxford X-MaxN в состав кристаллов входят атомы Cu, V, Bi и O. Фазовая чистота поликристаллического образца, отобранного для проведения физических измерений подтверждалась методом рентгенофазового анализа. Экспериментальная дифрактограмма получена на порошковом дифрактометре в геометрии Брэгга–Брентано с использованием излучения $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54187$ Å, 35 кВ, 25 мА, диапазон сканирования 10–70°, шаг: 0.01°, экспозиция 1 с). Основные экспериментальные пики соответствуют теоретическим для намибита, как показано на рис. 2. Наблюдается также несколько слабых примесных пиков с интенсивностью около 2%.

В кристаллической структуре



атомы Bi, V и O находятся в общих позициях, в то время как Cu1 и Cu2 располагаются в частных позициях с симметрией $\bar{1}$ [13]. Атомы меди находятся в искаженной октаэдрической координации по кислороду: 4 атома кислорода – на расстояниях 1.948, 1.967 и 1.939, 1.970 Å для Cu1 и Cu2, соответственно, и по два удаленных кислорода на расстояния 2.596 и 2.537 Å, соответственно, как показано на рис. 3. Исходя из угла связи Cu-O-Cu равного 142.5 градуса, можно предположить, что магнитный обмен внутри цепочки J составляет 500–600 К [13]. Такой величины достигает магнитный обмен в тенорите CuO по связи Cu-O-Cu с углом ~ 148 градусов при длинах связей 1.95–1.96 Å [14].

CuO_6 октаэдры связаны между собой по экваториальным вершинам, образуя цепочки, вытянутые вдоль оси b . Тетраэдры VO_4 армируют цепочки, присоединяясь вершинами к паре медь-центрированных октаэдров в шахматном порядке. Длины связей висмутовых полиэдров лежат в диапазоне от 2.17 до 3.39 Å. Атомы висмута образуют слои, параллельные плоскости (100), и располагаются среди гетерополиэдрических цепочек $[\text{Cu}(\text{VO}_4)\text{O}_2(\text{OH})]$, как показано на рис. 4. Позиции атомов водорода не установлены. Предполагается, что донором водородной связи является кислород, общий для соседних октаэдров Cu_1O_6 и Cu_2O_6 .

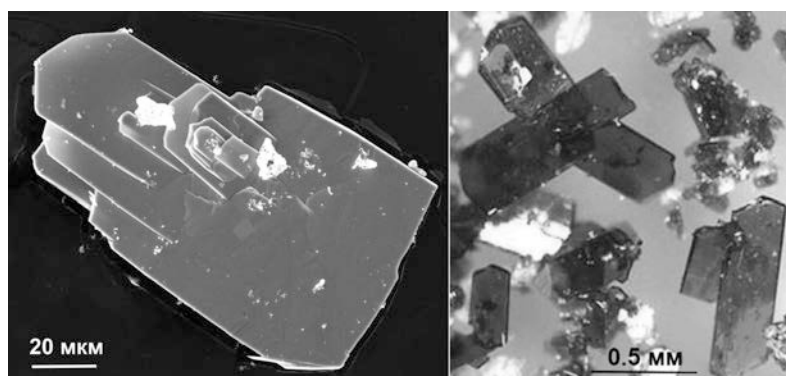


Рис. 1. Изображения кристаллов $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ в сканирующем электронном микроскопе (слева) и в оптическом микроскопе (справа)

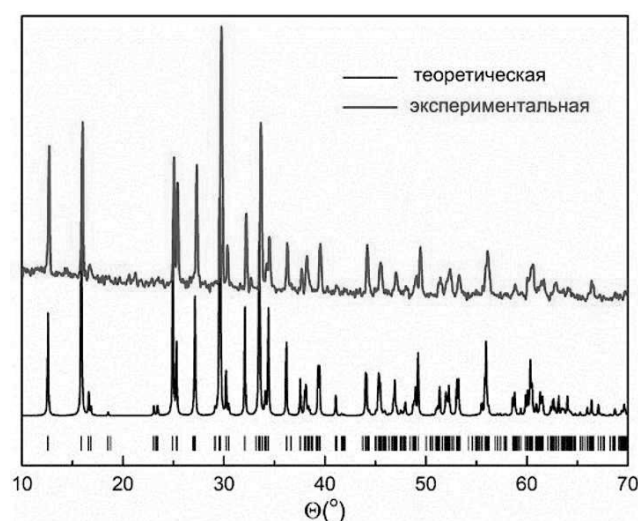


Рис. 2. Экспериментальная (синяя линия) и теоретическая (черная линия) дифрактограммы синтетического аналога намибита $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$. Положение брегговских пиков показано вертикальными штрихами

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И РЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$, полученные в режимах охлаждения в отсутствие магнитного поля (ZFC) и в присутствии магнитного поля (FC), совпадают в пределах экспериментальной погрешности, как показано на рис. 5. На вставке к этому рисунку показана температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости, $\chi^{-1}(T)$, которая не поддается обработке с использованием закона Кюри $\chi = C/T$ или закона Кюри–Вейсса $\chi = C/(T-\Theta)$. Суммарная восприимчивость системы

$$\chi = \chi_0 + \chi_{chain} + \chi_{imp} \quad (1)$$

складывается из независящего от температуры вклада χ_0 , восприимчивости цепочек χ_{chain} и вклада от n_{imp} дефектов и примесей χ_{imp} , которые в первом приближении представляют собой не взаимодействующие парамагнитные центры, подчиняющиеся закону Кюри. Обработка экспериментальных данных позволяет оценить $n_{imp} = 0.05$ и $\chi_0 = -4.1 \cdot 10^{-4}$ emu/mol, что несколько превышает сумму диамагнитных констант Паскаля ионов в химической формуле $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ [15].

Температурная зависимость изолированной цепочки спинов $S = 1/2$ описывается выражением [16]

$$\chi_{chain} = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} \times \left(0.25 + 0.074975 \frac{J}{k_B T} + 0.07523 \left(\frac{J}{k_B T} \right)^2 \right) \times \left(1 + 0.9931 \frac{J}{k_B T} + 0.172135 \left(\frac{J}{k_B T} \right)^2 + 0.757825 \left(\frac{J}{k_B T} \right)^3 \right)^{-1}, \quad (2)$$

где μ_B , k_B , N_A — константы Бора, Больцмана и Авогадро, $g = 2.22$ представляет собой g -фактор, определенный из исследований ЭПР (см. ниже), $J = 555$ К — параметр обменного взаимодействия в цепочке, определенный в первопринципных вычислениях (см. ниже). Применимость этой формулы со стороны низких температур ограничена $T < 0.25 J/k_B$ [16]. Кривая расчетной зависимости χ_{chain} , смещенной по оси ординат на величину χ_0 представлена сплошной линией на рис. 5.

Вклад примесей или дефектов, которыми могут служить, например, обрывки фрагментов цепочки, частично подавляется при измерениях в сильном магнитном поле. Однако общий вид зависимости

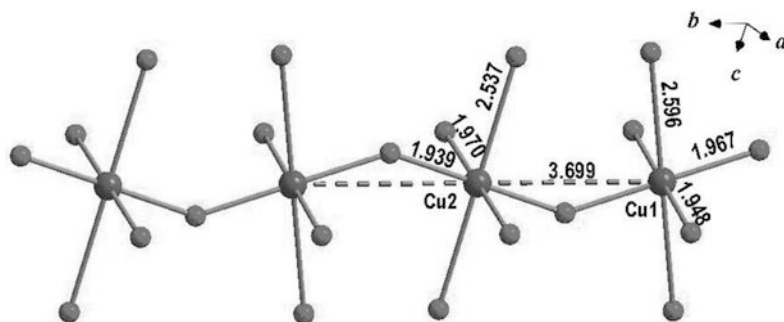


Рис. 3. Цепочка из связанных по вершинам CuO_6 октаэдров в кристаллической структуре $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$. Указаны расстояния по результатам уточнения кристаллической структуры, согласно [12]

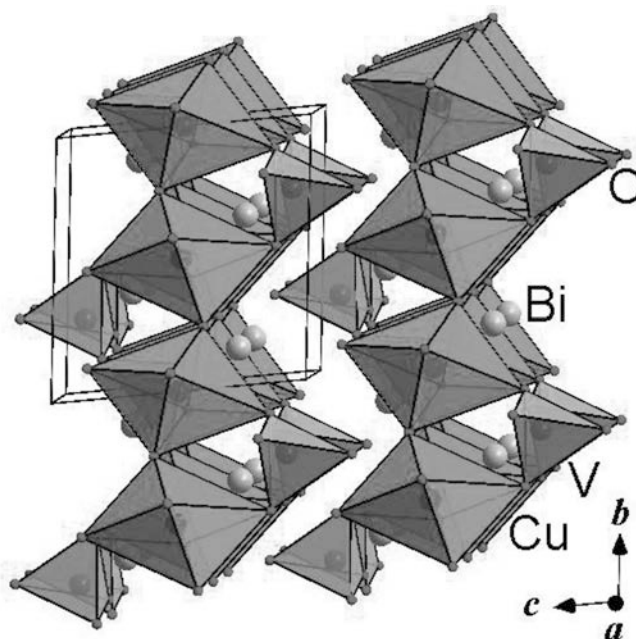


Рис. 4. Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ в аксонометрической проекции

при этом не меняется. Измерения в разных магнитных полях иллюстрируются рис. 6, на вставке к которому показана полевая зависимость намагниченности M при $T = 2$ К. В поле $\mu_0 H = 9$ Тл (верхний предел использованных магнитных полей) намагниченность не достигает даже $10^{-2} \mu_B$, что свидетельствует об очень большой величине параметра антиферромагнитного взаимодействия в цепочке.

Для исследования спектроскопии ЭПР использовалась установка на базе спектрометра ЭПР CMS 8400 (ADANI) (X-диапазон, постоянная частота ~ 9.5 ГГц), оборудованная криогенной системой термостатирования и позволяющая проводить измерения спектров поглощения ЭПР в широком интервале температур от 6 до 300 К.

Для $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ в диапазоне температур 7–40 К наблюдается анизотропная линия поглощения, характерная для ионов меди Cu^{2+} . При температурах $T > 40$ К сигнал деградирует, что, по-видимому, позволяет приписать регистрируемые спектры дефектам, в качестве которых могут рассматриваться конечные спины на фрагментах медных цепочек. Эволюция спектров ЭПР с температурой показана на рис. 7.

При понижении температуры амплитуда сигнала возрастает. Интегральная интенсивность ЭПР χ_{ESR} , полученная путем двойного интегрирования первой производной линии поглощения, хорошо согласуется с данными статической восприимчивости $\chi(T)$, как показано на рис. 5. Порошковый спектр

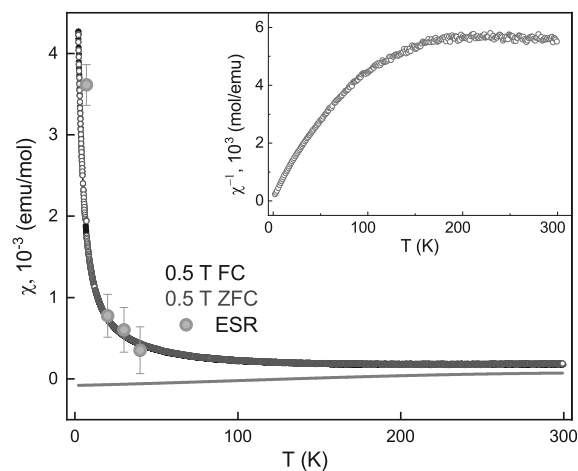


Рис. 5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$, полученные в режиме охлаждения в отсутствие магнитного поля (ZFC) и в присутствии магнитного поля (FC) $\mu_0 H = 0.5$ Тл. Зеленые символы отвечают значениям интегральной интенсивности ЭПР. Сплошной линией показан расчет магнитной восприимчивости изолированной цепочки спинов $S = 1/2$ при значении обменного интеграла в цепочке $J = 555$ К. На вставке показана температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$

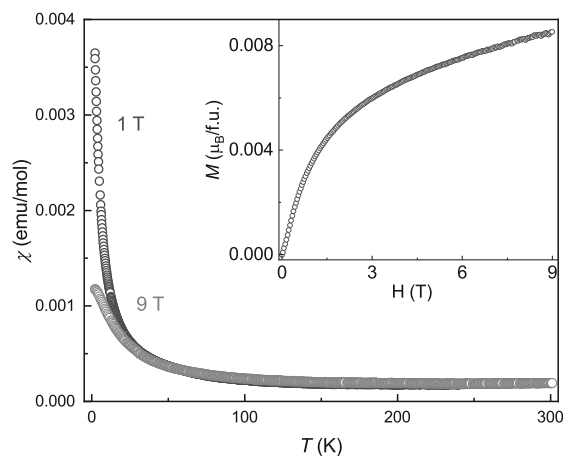


Рис. 6. Температурные зависимости приведенной намагниченности $\chi = M/H$ в $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ в полях $\mu_0 H = 1$ и $\mu_0 H = 9$ Тл. На вставке показана полевая зависимость намагниченности M/H при $T = 2$ К

ЭПР при 7 К был аппроксимирован суммой двух анизотропных ромбических линий с $g_x \neq g_y \neq g_z$,

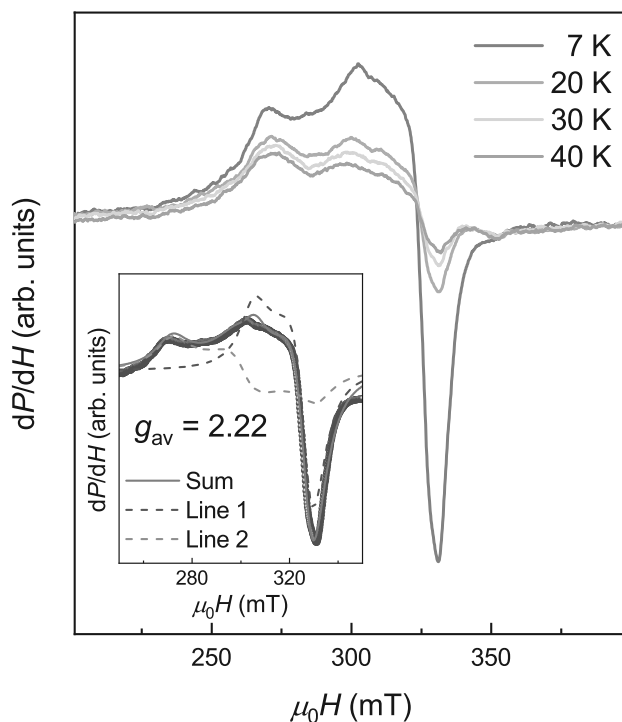


Рис. 7. Спектры электронного спинового резонанса в $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ при низких температурах. На вставке красной линией показана аппроксимация спектра порошковой линией. Синяя и зеленая пунктирные линии отвечают разным компонентам Cu1 и Cu2, соответственно

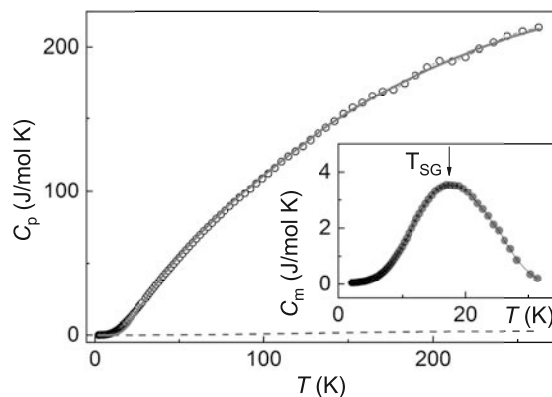


Рис. 8. Температурная зависимость теплоемкости C_p в $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$. Пунктиром показан вклад однородных цепочек со спином $S = 1/2$ и параметром обменного взаимодействия в цепочке $J = 555$ К. На вставке показана избыточная теплоемкость, обязанная формированию спин-стекольного основного состояния

отвечающих ионам Cu1 и Cu2, как показано на вставке к рис. 7. Удовлетворительного соответствия модели и экспериментальных данных удалось до-

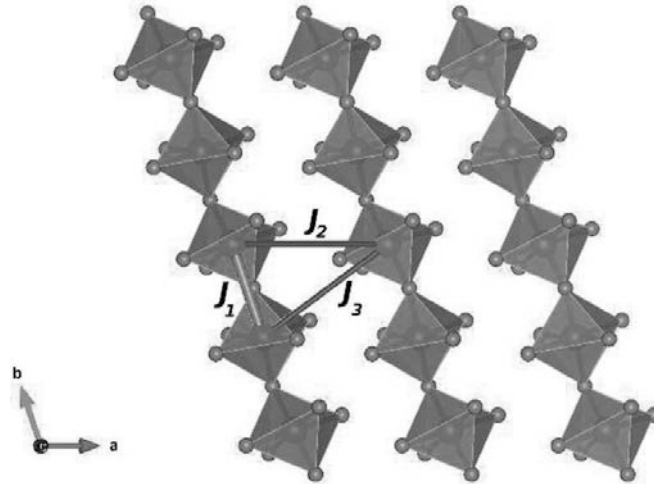


Рис. 9. Цепочки CuO_6 октаэдров вдоль оси b в $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$. Обменные взаимодействия в цепочке (J_1) и между цепочками (J_2 и J_3) показаны толстой красной и тонкими синей и фиолетовой линиями, соответственно

стичь для $g_{\text{Cu1}} = 2.14$ и $g_{\text{Cu2}} = 2.29$. Полученные значения позволяют оценить эффективный g -фактор как

$$g_{av} = (g_{\text{Cu1}} + g_{\text{Cu2}})/2 = 2.22.$$

Температурная зависимость теплоемкости $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ не содержит ярких аномалий в исследованном интервале температур, как показано на рис. 8. Вклад в магнитную часть теплоемкости от однородных цепочек может быть аппроксимирован функцией [16]:

$$C_{\text{chain}} = \frac{3R}{16\left(\frac{k_B T}{J}\right)^2} \times \left(1 - \frac{1}{2} \frac{J}{k_B T} + \frac{9}{16} \left(\frac{J}{k_B T}\right)^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{J}{k_B T}\right)^3 + \frac{7}{128} \left(\frac{J}{k_B T}\right)^4 + \frac{7}{1920} \left(\frac{J}{k_B T}\right)^5\right)^{-1}. \quad (3)$$

Этот вклад для $J = 555$ К показан пунктирной линией на рис. 8. Разница между функциями C_p и C_{chain} при $T > 30$ К была аппроксимирована суммой дебаевской [17] и двух эйнштейновских функций [18] с весовыми коэффициентами a , т.е. $\Theta_D = 449$ К ($a_D = 4.3$), $\Theta_{E1} = 728$ К ($a_{E1} = 3.9$) и $\Theta_{E2} = 116$ К ($a_{E2} = 2.7$). Сумма весовых коэффициентов α_i равна 10.9, что близко к числу атомов на элементарную ячейку $n = 12$. Разница между полной теплоемкостью и решеточным вкладом представляет собой магнитный вклад в теплоемкость C_m , температурная зависимость которой при низких температурах показана на вставке к рис. 8. На

зависимости $C_m(T)$ присутствует размытый максимум при $T_G \sim 17$ К, что может свидетельствовать о формировании стекольного основного состояния, которое, однако, никак не отражается на температурных зависимостях магнитной восприимчивости, измеренных в режимах охлаждения в магнитном поле и без него.

4. ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ

Расчеты электронной структуры для $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ были проведены в рамках теории функционала плотности (density functional theory, DFT) в приближении обобщенного градиента (generalized gradient approximation, GGA) с использованием PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) обменно-корреляционного функционала [19] с помощью пакета программ VASP (Vienna ab-initio simulation package) [20, 21]. В расчетах энергия обрезания плоских волн E_{cutoff} была взята равной 500 эВ. Интегрирование по первой зоне Бриллюэна проводилось с разбиением по k -точкам $4 \times 4 \times 4$. Корреляционные эффекты в 3d-оболочке атомов меди были учтены в рамках статического среднего поля в приближении DFT+U во вращательно инвариантной форме, предложенной в работе [22]. Расчеты были проведены для двух значений параметра кулоновского отталкивания $U = 8.5$ эВ и 9 эВ и параметра хундовского взаимодействия $J_H = 1$ эВ, которые близки к значениям, рассчитанным в работе [23]. Для зонных расчетов использовались экспериментальные данные по кристаллической

структуре [13]. Позиции атомов водорода были получены в результате расчета по оптимизации кристаллической структуры. Основное состояние $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ в DFT+U расчете это изолятор с магнитным моментом на меди $0.75\mu_B$ и энергетической щелью 2.6 эВ (для $U = 8.5$ эВ), что согласуется с зеленым цветом кристаллов. Параметры обменного взаимодействия были вычислены с помощью процедуры, предложенной в работе [24], их значения приведены в таблице. Положительные значения J_i отвечают антиферромагнитному взаимодействию.

5. ОБСУЖДЕНИЕ

В ситуации, когда масштаб обменного взаимодействия J в изолированной спиновой цепочке сопоставим с комнатной температурой, низкотемпературные исследования малоинформативны. На первый план выходит отклик дефектов или примесей, которым в иных обстоятельствах обычно пренебрегают. С другой стороны, большая величина обменного взаимодействия задает большую длину корреляций в цепочке, что чрезвычайно важно для квантовой информатики.

Квантовая запутанность — это квантово-механическое явление, при котором квантовое состояние системы многих тел описывается единой волновой функцией, независимо от того, насколько далеко друг от друга в пространстве находится каждое отдельно взятое тело. Однородная антиферромагнитно-связанная система спинов $S = 1/2$ в изолированной цепочке представляет собой пример такого квантово-механического запутанного состояния [25]. Измерения магнитной восприимчивости полупространственной цепочки спинов позволяет выявить спиновую запутанность, тогда как намагниченность описывает локальные свойства цепочки. Намагниченность и ее дисперсия, что практически эквивалентно магнитной восприимчивости, удовлетворяют соотношениям дополнителности квантовой механики. Магнитная восприимчивость является макроскопическим свидетелем спиновой запутанности, которую можно обсуждать при температурах $T < T_c \sim 1.6J$ [26].

Установленная в наших расчетах величина параметра антиферромагнитного взаимодействия в цепочке качественно согласуется с оценкой этого параметра из измерений теплоемкости. Кроме того, величина J отвечает установленной в работе [14] тенденции изменения антиферромагнитного параметра

обменного взаимодействия от ~ 0 К при величинах угла Cu-O-Cu около 90° до ~ 2000 К при величинах этого угла около 180° . Тем самым, исследованное соединение $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ перспективно для изучения явления спиновой запутанности при комнатной температуре.

Финансирование. Авторы выражают благодарность за поддержку проведенных исследований Российским научным фондом, проект 22-22-00023. Монокристалльный рентгеновский эксперимент выполнен с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Vasiliev, O. Volkova, E. Zvereva, and M. Markina, NPJ Quant. Mater. **3**, 18 (2018).
2. T. Masuda, A. Zheludev, A. Bush et. al., Phys. Rev. Lett. **92**, 177201 (2004).
3. S.-L. Drechsler, O. Volkova, A. N. Vasiliev et. al., Phys. Rev. Lett. **98**, 077202 (2007).
4. M. Isobe, E. Ninomiya, A. N. Vasiliev, and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1423 (2002).
5. S.-L. Drechsler, J. Richter, A. A. Gippius et. al., Europhys. Lett. **73**, 83 (2006).
6. A. N. Vasiliev, L. A. Ponomarenko, H. Manaka et. al., Phys. Rev. B **64**, 024419 (2001).
7. A. I. Smirnov, M. N. Popova, A. B. Sushkov et. al., Phys. Rev. B **59**, 14546 (1999).
8. E. Lieb, T. Schultz, and D. Mattis, Ann. Phys. **16**, 407 (1961).
9. J. C. Bonner and M. E. Fisher, Phys. Rev. A **135**, 640 (1964).
10. O. von Knorring, and T.G. Sahama, Schweiz. Miner. Petrog. **61**, 7 (1981).
11. S. M. Aksenov, V. S. Mironov, E. Yu. Borovikova et. al., Sol. St. Sci. **63**, 16 (2017).
12. U. Kolitsch and G. Giester, Am. Miner. **85**, 1298 (2000).
13. X. Rocquefelte, K. Schwarz, and P. Blaha, Sci. Rep. **2**, 759 (2012).

14. G. Tunell, E. Posnjak, and C. J. Ksanda, J. Wash. Acad. Sci. **23**, 195 (1933).
15. G. A. Bain and J. F. Berry, J. Chem. Educ. **85**, 532 (2008).
16. D.C. Johnston, R.K. Kremer, M. Troyer, et al., Phys. Rev. B, **61**, 9558 (2000).
17. R. J. Goetsch, V. K. Anand, A. Pandey, and D. C. Johnston, Phys. Rev. B **85**, 054517 (2012).
18. A. Tari, *The Specific Heat of Matter at Low Temperatures*, Imperial College Press (2003).
19. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
20. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
21. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. **54**, 11169 (1996).
22. A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, Phys. Rev. B **52**, R5467(R) (1995).
23. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
24. H. J. Xiang, E. J. Kan, S.-H. Wei, M.-H. Whangbo, and X. G. Gong, Phys. Rev. B **84**, 224429 (2011).
25. G. Mathew, S. L. L. Silva, A. Jain et. al., Phys. Rev. Res. **2**, 043329 (2020).
26. M. Wiesniak, V. Vedral, and C. Brukner, New J. Phys. **7**, 258 (2005).

СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛЕМ МАГНИТНЫЕ ФАЗЫ В ТРЕУГОЛЬНОМ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКЕ $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$

Ю. А. Сахратов ^{a,b}, Л. Е. Свистов ^{c*}, А. П. Рейес ^{a**}

^a Национальная лаборатория сильных магнитных полей
32310, Таллахасси, Флорида, США

^b Казанский государственный энергетический университет
420066, Казань, Россия

^c Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук
119334, Москва, Россия

Поступила в редакцию 31 мая 2023 г.,
после переработки 31 мая 2023 г.
Принята к публикации 8 июня 2023 г.

Изучена магнитная фазовая H - T -диаграмма квазидвумерного легкоплоского антиферромагнетика $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ ($S = 5/2$) с правильной треугольной структурой решетки методом ЯМР ^{87}Rb в поле, направленном вдоль «трудной» оси C_3 . Исследования подтверждают двухступенчатый переход из низкополевой зонтичной несоизмеримой магнитной структуры в поляризованную парамагнитную, обнаруженный недавно (Mitamura et al. 2016). Переходы сопровождались лямбда-аномалиями скорости спин-решеточной релаксации и скачкообразным увеличением магнитной восприимчивости при промежуточном переходе. Исследование ЯМР ^{87}Rb исключает возможность V- или веерной спиновых структур в новой высокополевой фазе. Дополнительный переход предположительно связан с потерей межплоскостного магнитного порядка перед переходом в парамагнитное поляризованное состояние отдельных треугольных плоскостей.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой

DOI: 10.31857/S0044451023100139

EDN: XLMEMC

1. ВВЕДЕНИЕ

$\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ является примером квазидвумерного ($2D$) антиферромагнетика ($S = 5/2$) с правильной треугольной решеткой. В этом соединении антиферромагнитное межплоскостное обменное взаимодействие J' значительно слабее доминирующего внутриплоскостного взаимодействия J ($J'/J \approx 0.01$). Это определяет квазидвумерный характер магнитного состояния $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$. Для магнитного поля, приложенного в плоскости треугольной структуры, достаточно сильная одноионная анизотропия типа «легкая плоскость» приводит к сходству фазовой H - T -диаграммы $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ [1–4] с фазовой диаграммой $2D$ -ан-

тиферромагнетика с треугольной структурой в рамках XY -модели (XY $2D$ TLAF), подробно изученной в работах [5–8]. В квазиклассическом пределе большого спина магнитное состояние TLAF бесконечно вырождено. В результате ожидается, что магнитные структуры на фазовой температурно-полевой H - T -диаграмме будут определяться либо слабыми магнитными взаимодействиями, либо квантовыми и тепловыми флуктуациями. Магнитные структуры, реализующиеся в XY $2D$ TLAF с ростом поля, приложенного вдоль треугольной плоскости, показаны на рис. 1а. Магнитные структуры, изображенные на рисунке буквами «Y», «UUD» и «V» реализуются в $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ в широком диапазоне полей $0.14H_{\text{sat}} \lesssim H \lesssim 0.7H_{\text{sat}}$. Такие магнитные структуры в рамках модели XY $2D$ TLAF становятся выгодными при учете квантовых и тепловых флуктуаций. Этот необычный механизм установления магнитного порядка, называемый как «порядок через беспорядок» усилил

* E-mail: svistov@kapitza.ras.ru

** A. P. Reyes

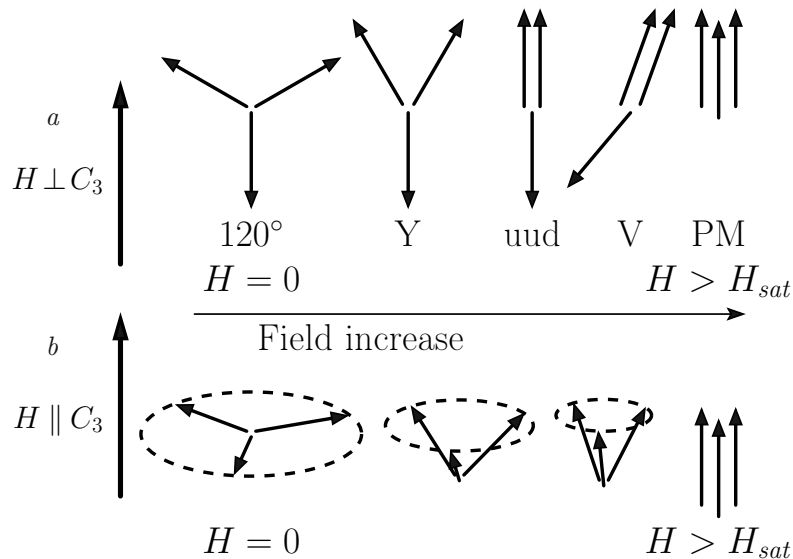


Рис. 1. *a)* Магнитные структуры, ожидаемые в рамках модели XY TLAF, учитывающей спиновые флуктуации при возрастании магнитного поля $H \perp C_3$. *b)* «Зонтичные» магнитные структуры, ожидаемые в квазиклассической модели TLAF с анизотропией типа «легкая плоскость» при возрастании магнитного поля $H \parallel C_3$

интерес к исследованиям $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$. Обзор экспериментальных данных о магнитных структурах $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$, полученных различными методами, при поле, приложенном в треугольной плоскости, дан в [9].

В случае достаточно сильной анизотропии типа «легкая плоскость» в 2D-модели TLAF ожидается «зонтичная» магнитная структура (U-структура) вплоть до поля насыщения в поле, приложенном перпендикулярно треугольным плоскостям $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$. Схема U-структуры в возрастающем поле показана на рис. 1b. Проекция магнитных моментов подрешеток на треугольную плоскость направлены под углом 120° . Проекция подрешеток на направление поля равны и возрастают от нуля при $H = 0$ до поляризованного состояния при H_{sat} . В рамках этой модели поворот магнитной структуры вокруг C_3 не меняет магнитную энергию. Магнитная структура $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ при $H = 0$ изучалась методом упругого рассеяния нейтронов. Волновой вектор магнитной структуры оказался равным $(1/3, 1/3, 0.458)$ [10]. Подрешетки соседних плоскостей поворачиваются на угол 165° вокруг C_3 . Такая несоизмеримая структура может быть объяснена антиферромагнитными обменными взаимодействиями магнитных подрешеток соседних плоскостей [11].

Исследование намагничивания $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ в импульсных полях $H \parallel C_3$ [12] не выявило особенностей в полях вплоть до поля насыщения. Поэтому длительное время считалось, что в процессе намагничивания $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ при такой ориентации поля реализуется единственная U-структура. Более

поздние исследования упругих и магнитоэлектрических свойств $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ [11, 13] показали, что фазовая диаграмма для этого направления поля более сложная. В широком диапазоне полей ниже насыщения обнаружена новая магнитная фаза. Для простоты эту фазу будем обозначать как X-фазу. X-фаза, в отличие от U-фазы, не демонстрирует электрической поляризации. Переход от U-фазы к X-фазе сопровождается аномалиями скорости звука. Было высказано предположение [11, 13], что в X-фазе реализуется планарная V-структура, аналогичная V-структуре для поля, приложенного в треугольной плоскости (рис. 1a).

В данной работе исследуется магнитная структура $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ в полях вплоть до поля насыщения, направленного перпендикулярно треугольным плоскостям, с использованием метода ЯМР ^{87}Rb . Спектры ЯМР сравнивались с результатами моделирования в рамках структур U и V.

Прежде чем приступить к описанию деталей эксперимента и результатов, в следующем разделе мы рассмотрим магнитные свойства $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$.

2. МАГНИТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СТРУКТУРА $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$

Кристаллическая структура $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ состоит из чередующихся слоев ионов Fe^{3+} , $(\text{MoO}_4)^{2-}$ и Rb^+ , перпендикулярных оси третьего порядка C_3 . Внутри слоев ионы образуют правильные треугольные решетки. На рис. 2 показаны магнитные ионы Fe^{3+} ($3d^5$, $S = 5/2$) и немагнитные ионы Rb^+ ,

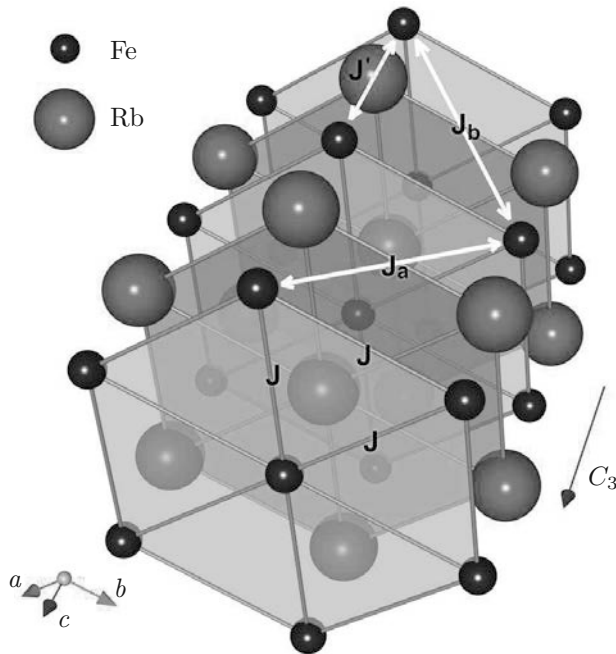


Рис. 2. Кристаллическая структура $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$. Маленькие черные сферы обозначают позиции магнитных ионов Fe^{3+} , большие красные сферы обозначают позиции ионов Rb^+ , комплексы $(\text{MoO}_4)^{2-}$ не показаны. На рисунке обозначены внутрислошные обменные связи (J) и междошленные обменные связи (J' , J_a , J_b). Кристаллическая симметрия $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ допускает разные значения J_a и J_b

$(\text{MoO}_4)^{2-}$ -комплексы для ясности опущены [14]. Параметры решетки $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ равны $a = 5.69 \text{ \AA}$ и $c = 7.48 \text{ \AA}$. При комнатной температуре кристаллическая структура принадлежит пространственной группе $P3m1$, а ниже 190 K симметрия понижается до пространственной группы $P3c1$. [15] Обменный интеграл связей в плоскости $J = 0.086(2) \text{ мЭВ}$ является антиферромагнитным и намного сильнее междошленных интегралов J' , J_a , J_b . [16] Интеграл междошленного обмена примерно в сто раз меньше интеграла внутрислошного обмена, $J'/J = 0.008(1)$ по данным нейтронографических экспериментов и $J'/J = 0.01$ по данным измерений ЭСР [2, 16, 17]. Диагональный междошленный обменный интеграл оценивался из вычислений *ab initio* [18] как $|J_{a,b}|/J \approx 0.002$.

$\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ становится магнитоупорядоченным ниже $T_N \approx 3.8 \text{ K}$ [1]. Магнитные структуры для поля, приложенного в плоскости треугольной структуры, получены с помощью различных экспериментальных методик [1–4, 10–12, 16, 19]. Магнитные структуры фазовой H – T -диаграммы, определенные в этих экспериментах, подробно обсуждаются в [9].

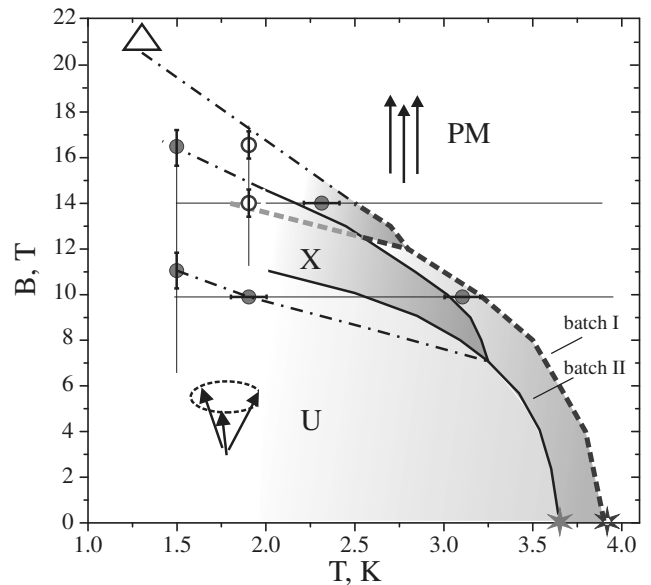


Рис. 3. Магнитная фазовая диаграмма $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ для $H \parallel C_3$. Магнитные фазы обозначены как U-фаза в низких полях (зеленая), неизвестная X-фаза в сильных полях (красная) и поляризованная фаза PM. Штриховыми линиями на рисунке отмечены границы фаз из [12, 13]. Сплошной линией показаны границы фаз, полученные авторами [11] из акустических экспериментов. Тонкими сплошными линиями показаны температурные и полевые срезы, вдоль которых были проведены ЯМР-исследования. Штрихпунктирные линии служат ориентиром для глаз. Контурные синие кружки и сплошные красные кружки обозначают переходы между фазами U и X или X и PM, полученные в экспериментах ЯМР на образцах из ростовых партий I и II соответственно. Красными и синими звездочками показаны T_N , измеренные в образцах партий I и II по аномалии на температурной зависимости намагниченности в поле $\mu_0 H = 0.1 \text{ Тл}$. Контурным треугольником показано значение H_{sat} , полученное из $M(H)$ -измерений, проведенных в импульсных магнитных полях на образце из партии I [12]

Фазовая H – T -диаграмма для магнитного поля, направленного перпендикулярно треугольным плоскостям, показана на рис. 3. Штриховыми линиями на рисунке отмечены фазовые границы из [12, 13], полученные из аномалий на температурных и полевых зависимостях магнитного момента, теплоемкости, электрической поляризации и диэлектрической проницаемости. Сплошной линией показаны границы фаз, найденные авторами [11] из акустических экспериментов. Фазовые диаграммы, полученные на двух разных образцах, в целом подобны, но температуры Нееля различаются на 0.25 K. Разброс T_N в пределах 0.3 K ранее наблюдался в образцах из разных партий [9]. Образцы с меньшими значениями T_N демонстрируют пониженные значения поля

насыщения, а также переход от фазы U к фазе X происходит при более низких значениях поля.

В настоящей работе мы исследовали H – T -эволюцию спектров ЯМР и времени спин-решеточной релаксации T_1 вдоль штриховых линий, показанных на диаграмме. Мы исследовали два монокристалла с немного различающимися температурами Нееля. Точки, соответствующие аномалиям в $T_1(T, H)$ при фазовых переходах и T_N , показаны контурными (синими) и сплошными (красными) символами для образцов с более высокой и более низкой температурами Нееля соответственно. Символ открытого треугольника для образца с более высоким T_N обозначает поле насыщения, измеренное в импульсном поле [12, 13]. Штрихпунктирные линии служат ориентиром для глаз. Область H – T -диаграммы, где предполагается низкополевая U-фаза, окрашена зеленым цветом. Эта фаза характеризуется наличием спонтанной электрической поляризации, направленной вдоль C_3 . В нулевом поле внутри каждой треугольной плоскости устанавливается 120° -магнитная структура. Волновой вектор несоизмеримой структуры равен $(1/3, 1/3, 0.458)$. [10]

3. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДЕТАЛИ

Мы использовали монокристаллы $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ из двух ростовых партий, как и в нашей предыдущей работе [9], в которой сообщаются результаты ЯМР ^{87}Rb в поле $H \perp C_3$. Ростовые партии обозначены как I и II в соответствии с обозначениями, принятыми в работе [9]. Рентгенофазовое исследование структур не показало заметной разницы между кристаллами из разных партий, однако температура магнитного упорядочения T_N и значения H_{sat} для второй партии были примерно на 7% ниже, чем у образцов из первой партии. Типичный размер кристаллов составлял $2 \times 2 \times 0.5 \text{ мм}^3$, при этом наименьший размер соответствовал C_3 кристалла.

ЯМР-исследования проводились в сверхпроводящем магните Cryomagetics 17.5 Тл в Национальной лаборатории высоких магнитных полей, Флорида, США. Методом импульсного ЯМР проведены исследования $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ на ядрах ^{87}Rb (ядерный спин $I = 3/2$, гиромагнитное отношение $\gamma/2\pi = 13.9318 \text{ МГц/Тл}$). Спектры были получены путем суммирования быстрых преобразований Фурье сигналов спинового эха (FFT-методика) при сканировании поля вдоль резонансной линии. ЯМР-сигналы спинового эха были получены с использованием последовательностей импульсов

$\tau_p - \tau_D - 2\tau_p$, где длительность импульса τ_p составляла 1 мкс, а время между импульсами τ_D составляло 15 мкс. Время спин-решеточной релаксации T_1 было определено с использованием мультиэкспоненциального выражения, которое используется в случае, когда линии ЯМР расщеплены квадрупольным взаимодействием [20]. Измерения проводились в диапазоне температур $1.43 \leq T \leq 25 \text{ К}$, температурная стабильность во время эксперимента была не хуже 0.05 К.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 4 показана центральная линия спектров ЯМР на ядрах ^{87}Rb , соответствующая центральному переходу $m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$. Два квадрупольно расщепленных сателлита, соответствующие переходам $m_I = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$, не показаны. Спектры измерены при $T = 1.45 \text{ К}$ в диапазоне полей $5.8 < \mu_0 H < 17 \text{ Тл}$ с полем, направленным параллельно оси C_3 кристалла. В поляризованной фазе РМ все ионы Rb^+ находятся в эквивалентных позициях, и спектр состоит из одной линии. В магнитоупорядоченной фазе положения ионов Rb^+ могут быть неэквивалентны и, как следствие, локальные магнитные поля от магнитных соседей могут быть разными и каждая линия квадрупольного расщепленного спектра при $H < H_{\text{sat}}$ может иметь сложную структуру. Эффективные поля от упорядоченных компонент магнитных моментов меньше, чем квадрупольное расщепление, что позволяет наблюдать тонкую структуру на каждом сателлите без перекрытия [9, 21]. Именно поэтому мы приводим только центральную линию спектров, соответствующую переходу $m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$. Полученные спектры в зависимости от $\mu_0 H - \nu/\gamma$, где ν — частота, приведены на рис. 4. Цвета используются для обозначения спектров, полученных в различных магнитных фазах: РМ (красный), X (синий), U (зеленый). Поля переходов между фазами были найдены по лямбда-аномалиям на зависимости $T_1(H)$, представленной на рис. 5а. Из рис. 4 можно сделать вывод, что спектр ^{87}Rb ЯМР во всем диапазоне полей состоит из одной линии. Уширение линий и тонкая структура линий, наблюдаемые в более высоких полях, могут быть связаны с распределением полей размагничивания в образце неэллиптической формы. Если пренебречь изменением времени спин-спиновой релаксации T_2 с полем, измеренная интенсивность сигнала эха пропорциональна числу ядер рубидия в эффективном поле от магнитных соседей с проекцией на H равной $\mu_0 H - \nu/\gamma$. На рис. 5б

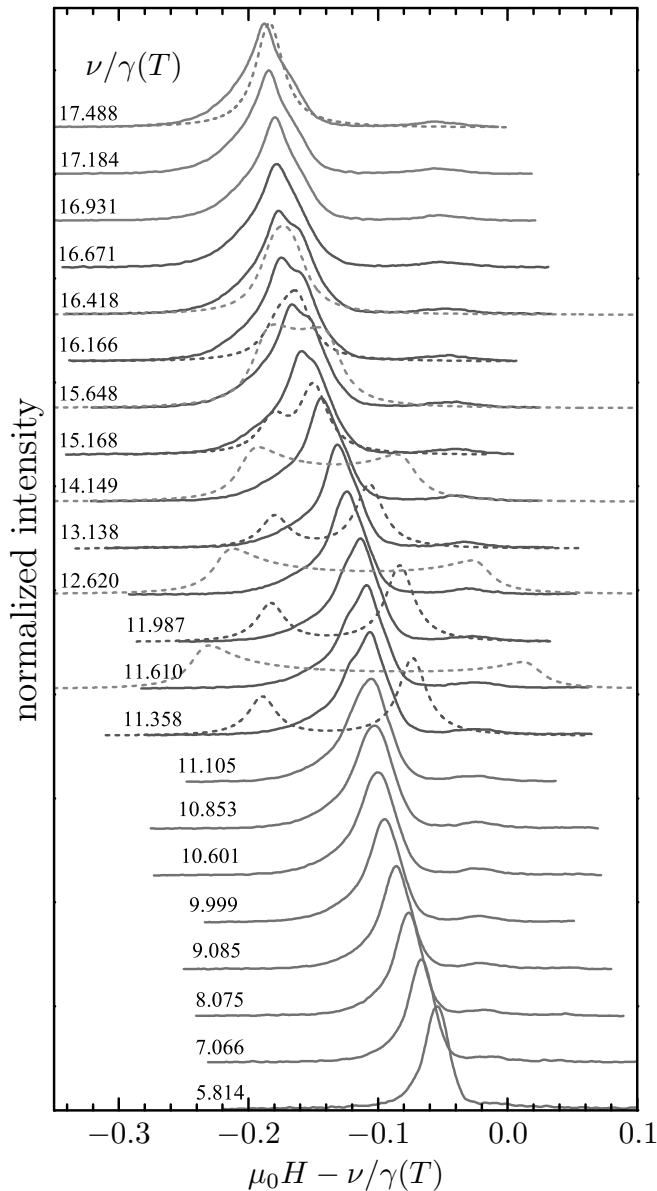


Рис. 4. Спектры центрального ^{87}Rb ЯМР-перехода $m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$, измеренные на образце из партии II при $T = 1.45\text{ К}$ в диапазоне полей от 5.8 до 17.5 Тл, поле приложено параллельно оси C_3 кристалла. Линии, измеренные на разных частотах, для ясности смещены. Красные линии — это спектры, измеренные в поляризованной полем РМ-фазе. Синие линии — это спектры, полученные в полях ниже H_{sat} , где ожидается фаза X. Спектры в слабых полях, показанные зеленым цветом, получены в U-фазе. Граничные поля между фазами определялись по лямбда-аномалии на зависимости $T_1(H)$, представленной на рис. 5. Штриховые линии — модельные спектры, рассчитанные для структур РМ (красный), V (синий) и веерная (пурпурный). При расчете магнитный момент железа принимался равным $5\mu_B/\text{Fe}^{3+}$, ширина индивидуальной линии принималась равной $\delta = 13\text{ мТл}$

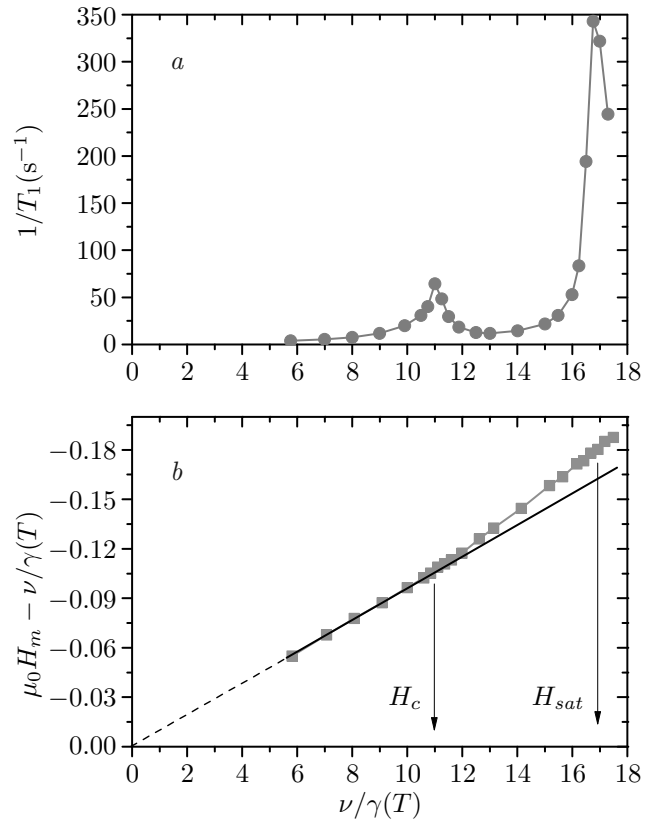


Рис. 5. Полевые зависимости скорости спин-решеточной релаксации $1/T_1$ (a) и эффективного поля $\mu_0 H_m - \nu/\gamma$ на ^{87}Rb (b), измеренные при $T = 1.45\text{ К}$. Резонансные поля H_m были получены как центр тяжести каждого спектра, показанного на рис. 4

показана полевая зависимость эффективного поля $\mu_0 H - \nu/\gamma$ на ^{87}Rb . Резонансные поля H_m , используемые на этом графике, были получены как центр тяжести для каждого спектра, показанного на рис. 4. Полевая зависимость эффективного поля от ^{87}Rb линейна вплоть до поля перехода H_c из фазы U в фазу X, где наклон увеличивается примерно на 25%.

На рис. 6 показаны спектры ЯМР, измеренные на частоте 139.3 МГц, $H \parallel C_3$, при различных температурах. Цвета используются для обозначения спектров, полученных в различных магнитных фазах: РМ (красный), X (синий), U (зеленый). Спектры ЯМР центрального перехода во всем диапазоне температур также можно рассматривать как спектр, состоящий из единственной линии. Граничные поля между фазами определялись по лямбда-аномалии на зависимости $T_1(T)$, представленной на рис. 7a. Температурная зависимость эффективного поля $\mu_0 H_m - \nu/\gamma$ от ^{87}Rb показана на рис. 7b. Температуры переходов, определенные по лямбда-аномалиям, показаны стрелками.

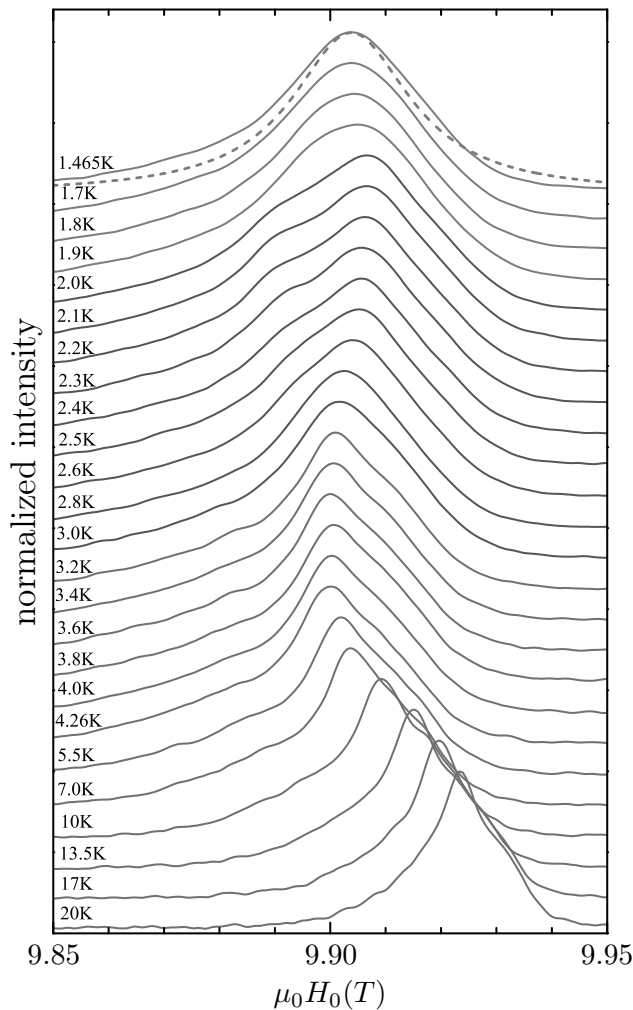


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{87}Rb перехода $m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$, измеренные на частоте $\nu = 139.3$ МГц, в диапазоне температур от 1.5 до 20 К, в поле, параллельном оси C_3 кристалла, на образце из ростовой партии II. Линии, измеренные при разных температурах, для ясности смещены. Красный, синий, зеленый цвета соответствуют спектрам, измеренным в фазах U, X и PM соответственно. Граничные поля между фазами определялись по лямбда-аномалии на зависимости $T_1(T)$, представленной на рис. 7. Штриховая линия — модельный спектр, рассчитанный для U-фазы с использованием магнитного момента железа $2.4\mu_B/\text{Fe}^{3+}$ и ширины индивидуальной линии $\delta = 13$ мТл

Сформулируем основные экспериментальные результаты. Во-первых, высокополевая магнитная X-фаза наблюдалась на образцах $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ из двух разных партий при $H \parallel C_3$ ниже поля насыщения. Во-вторых, спектры ЯМР ^{87}Rb , наблюдаемые для этого направления, имеют форму одной линии во всем исследованном H - T -диапазоне. Этот результат означает, что в структурах U, X и PM проекции эффективного поля на ядра рубидия на направление магнитного поля H одинаковы.

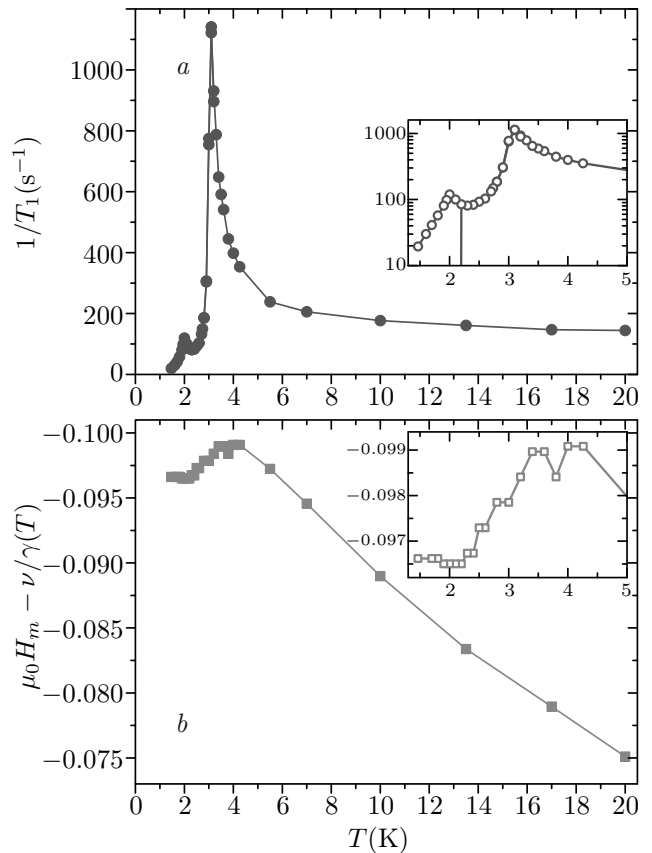


Рис. 7. Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации $1/T_1$ (a) и эффективного поля $\mu_0 H_m - \nu/\gamma$ ЯМР ^{87}Rb (b), измеренные при $\nu = 139.3$ МГц. Резонансное поле H_m (b), было найдено как центр тяжести для измеренных спектров, показанных на рис. 6. Вставки повторяют основные панели в увеличенном масштабе

5. ОБСУЖДЕНИЕ

Условие магнитного резонанса ядер ^{87}Rb в наших экспериментах определяется взаимодействием с сильным внешним магнитным полем $\nu = \gamma H$, с малыми поправками за счет квадрупольного взаимодействия, дипольного взаимодействия с магнитным окружением и переносным сверхтонким взаимодействием с ближайшими магнитными соседями. Поправки к резонансному полю за счет квадрупольного взаимодействия одинаковы для всех ядер ^{87}Rb и, как следствие, приводят к полевому сдвигу спектров ЯМР. В области сильных полей этот сдвиг для центральной линии ЯМР $m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$ пренебрежимо мал [21]. Наибольший вклад в эффективное поле вносит дипольное взаимодействие, которое можно непосредственно вычислить для различных магнитных структур.

Дипольные поля рассчитаны для ядра ^{87}Rb , расположенного в середине цилиндрического образ-

ца с радиусом основания $100a$ и высотой $10c$. Такая форма модельного образца учитывает размагничивающее поле. Модельные спектры для частоты 243.633 МГц ($\nu/\gamma = 17.5 \text{ Тл}$) показаны на рис. 4 красной пунктирной линией. Он получен в предположении, что магнитный момент на ионах железа равен $5\mu_B/\text{Fe}^{3+}$. Модельный спектр близок к экспериментальному.

Моделирование спектров ЯМР в магнитоупорядоченных фазах проводилось так же, как и в предыдущих работах (см. [9, 22]). В случае магнитных структур с волновыми векторами $(1/3, 1/3, k_z)$ дипольные поля от ионов Fe^{3+} на ядрах ^{87}Rb вызваны только компонентами магнитных моментов, параллельными приложенному полю, поскольку дипольные поля от компонент, перпендикулярных полю, компенсируют друг друга. Проекция магнитных моментов трех подрешеток вдоль статического поля H для структуры U совпадают. Таким образом, для фазы U ожидается, что спектр ЯМР будет иметь форму одной линии. Красная пунктирная линия, показанная на рис. 6 для $T = 1.5 \text{ К}$, представляет собой спектр ЯМР, рассчитанный в рамках модели U-фазы с проекцией магнитного момента ионов Fe^{3+} на поле равное $2.4\mu_B/\text{Fe}^{3+}$. Это значение магнитного момента определено из измерений $M(H)$ при 1.6 К приведено на рис. 3 в работе [2].

Рассмотрим возможность реализации V-структуры в X-фазе, как это предложено в работах [11, 13]. Рассчитанные спектры для планарной соизмеримой V-структуры с волновым вектором $(1/3, 1/3, 1/3)$ показаны на рис. 4 синими пунктирными линиями. Для такой структуры ожидается спектр, состоящий из двух линий, причем интенсивность линии в большем поле ожидается вдвое больше интенсивности линии в меньшем поле [9]. Модельные спектры на рис. 4 вычислены для магнитного момента ионов Fe^{3+} равного $5\mu_B$. Расщепление модельных спектров уменьшается с увеличением поля и исчезает в поле насыщения. Экспериментальные спектры не показывают каких-либо заметных изменений при переходе от фазы U к фазе X. Таким образом, мы можем исключить V-структуру из рассмотрения как возможную структуру в X-фазе.

В работе [9] при исследовании магнитных фаз при $H \perp C_3$ была идентифицирована несоизмеримая веерная магнитная структура в полях ниже насыщения, а не соизмеримая V-фаза, ожидаемая в 2D-модели. Структура этой фазы была установлена с помощью ЯМР-экспериментов и нейтронной дифракции. Веерная фаза $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ может быть успешно описана периодическими соизмеримыми колеба-

ниями магнитных моментов вокруг направления поля в каждом слое Fe^{3+} в сочетании с несоизмеримой модуляцией магнитной структуры перпендикулярно слоям. Мы рассчитали спектры ЯМР ^{87}Rb для модельной веерной структуры с ориентацией спинов на ионах железа, приведенной в [9]. Эти спектры показаны на рис. 4 пунктирными пурпурными линиями. Рассчитанные спектры демонстрируют широкую линию с двумя максимумами на границах, обычную для несоизмеримых структур. Здесь мы предполагаем, что несоизмеримый вектор структуры равен $(1/3, 1/3, k_{ic})$, при этом $k_{ic} \approx 0.5$, как это было установлено экспериментально в U-фазе [3]. Таким образом, моделирование спектров ЯМР с точки зрения либо V, либо веерной структуры несовместимо с одиночными линиями, наблюдаемыми экспериментально.

В заключение, опишем основные особенности X-фазы, известные из литературы и полученные в настоящей работе.

1. Выявлены границы X-фазы в виде аномалий на полевых зависимостях диэлектрической проницаемости [13], скорости звука [11] и скорости спинрешеточной релаксации T_1^{-1} ЯМР ^{87}Rb .

2. Электрическая поляризация, характерная для фазы U, не наблюдается в фазе X [13].

3. Проекция эффективных полей от магнитных соседей вдоль направления H на всех ионах рубидия одинаковы во всей исследованной области полей и температур. Этот результат согласуется с U- и PM-структурами и не согласуется с V- и веерной структурами.

4. Сдвиг Найта ^{87}Rb , пропорциональный намагниченности $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$, демонстрирует перегиб в полевой зависимости при переходе от U-фазы к X-фазе. Этот сдвиг можно объяснить увеличением магнитной восприимчивости в этом поле примерно на 25 %. Удивительно, но дифференциальная восприимчивость dM/dH не демонстрирует заметного изменения при переходе от фазы U к фазе X [12, 13]. Возможно, это различие связано с неравновесным магнитным состоянием при измерениях в импульсных полях.

В результате мы предлагаем две возможные магнитные структуры для X-фазы, которые согласуются с наблюдаемыми спектрами ЯМР.

1. Зонтичная (U) магнитная структура в каждой отдельной треугольной плоскости с межплоскостным беспорядком.

2. Спиновая структура с тензорным параметром порядка внутри каждой треугольной плоскости.

Для обеих структур проекции моментов на направление поля одинаковы для всех ионов Fe^{3+} , в результате чего в спектрах ЯМР ^{87}Rb ожидается одна линия, которая согласуется с экспериментом.

Благодарности. Мы благодарны А. И. Смирнову, С. С. Сосину, А. В. Сыромятникову и М. Е. Житомирскому за стимулирующие дискуссии.

Финансирование. Работа в части моделирования ЯМР-спектров была поддержана Российским научным фондом (грант 22-12-00259). Работа в Национальной лаборатории сильных магнитных полей поддержана User Collaborative Grants Program (UCGP) under NSF Cooperative Agreement No. DMR-1157490 and DMR-1644779, and the State of Florida.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Inami, Y. Ajiro, and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2374 (1996).
2. L. E. Svistov, A. I. Smirnov, L. A. Prozorova, O. A. Petrenko, L. N. Demianets, and A. Ya. Shapiro, *Phys. Rev. B* **67**, 094434 (2003).
3. G. A. Jorge, C. Capan, F. Ronning, M. Jaime, M. Kenzelmann, G. Gasparovic, C. Broholm, A. Ya. Shapiro, and L. N. Demianets, *Physica B* **354**, 297 (2004).
4. L. E. Svistov, A. I. Smirnov, L. A. Prozorova, O. A. Petrenko, A. Micheler, N. Büttgen, A. Y. Shapiro, and L. N. Demianets, *Phys. Rev. B* **74**, 024412 (2006).
5. S. E. Korshunov, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 5927 (1986).
6. D. H. Lee, J. D. Joannopoulos, J. W. Negele, and D. P. Landau, *Phys. Rev. B* **33**, 450 (1986).
7. A. V. Chubukov and D. I. Golosov, *J. Phys.: Cond. Matt.* **3**, 69 (1991).
8. R. S. Gekht and I. N. Bondarenko, *J. Exp. Theor. Phys.* **84**, 345 (1997).
9. Yu. A. Sakhratov, O. Prokhnenko, A. Ya. Shapiro, H. D. Zhou, L. E. Svistov, A. P. Reyes, and O. A. Petrenko, *Phys. Rev. B* **105**, 014431 (2022).
10. M. Kenzelmann, G. Lawes, A. B. Harris, G. Gasparovic, C. Broholm, A. P. Ramirez, G. A. Jorge, M. Jaime, S. Park, Q. Huang, A. Ya. Shapiro, and L. A. Demianets, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 267205 (2007).
11. A. Zelenskiy, J. A. Quilliam, A. Ya. Shapiro, and G. Quirion, *Phys. Rev. B* **103**, 224422 (2021).
12. A. I. Smirnov, H. Yashiro, S. Kimura, M. Hagiwara, Y. Narumi, K. Kindo, A. Kikkawa, K. Katsumata, A. Ya. Shapiro, and L. N. Demianets, *Phys. Rev. B* **75**, 134412 (2007).
13. H. Mitamura, R. Watanuki, N. Onozaki, Y. Amoub, Y. Kono, S. Kittaka, Y. Shimura, I. Yamamoto, K. Suzuki, and T. Sakakibara, *J. Magn. Magn. Mat.* **400**, 70 (2016).
14. Р. Ф. Клевцова, П. В. Клевцов, *Кристаллография* **15**, 953 (1970).
15. S. A. Klimin, M. N. Popova, B. N. Mavrin, P. H. M. van Loosdrecht, L. E. Svistov, A. I. Smirnov, L. A. Prozorova, H.-A. Krug von Nidda, Z. Seidov, A. Loidl, A. Ya. Shapiro, and L. N. Demianets, *Phys. Rev. B* **68**, 174408 (2003).
16. J. S. White, Ch. Niedermayer, G. Gasparovic, C. Broholm, J. M. S. Park, A. Ya. Shapiro, L. A. Demianets, and M. Kenzelmann, *Phys. Rev. B* **88**, 060409(R) (2013).
17. L. E. Svistov, A. I. Smirnov, L. A. Prozorova, O. A. Petrenko, L. N. Demianets, and A. Y. Shapiro, *Phys. Rev. B* **74**, 139901(E) (2006).
18. Kun Cao, R. D. Johnson, Feliciano Giustino, P. G. Radaelli, G.-C. Guo, and Lixin He, *Phys. Rev. B* **90**, 024402 (2014).
19. H. Mitamura, R. Watanuki, K. Kaneko, N. Onozaki, Y. Amou, S. Kittaka, R. Kobayashi, Y. Shimura, I. Yamamoto, K. Suzuki, S. Chi, and T. Sakakibara, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 147202 (2014).
20. A. Suter, M. Mali, J. Roos, and D. Brinkmann, *J. Phys.: Cond. Matt.* **10**, 5977 (1998).
21. Л. Е. Свистов, Л. А. Прозорова, Н. Бюттген, А. Я. Шапиро, Л. Н. Демьянец, *Письма в ЖЭТФ* **81**, 133 (2005).
22. Yu. A. Sakhratov, M. Prinz-Zwick, D. Wilson, N. Büttgen, A. Ya. Shapiro, L. E. Svistov, and A. P. Reyes, *Phys. Rev. B* **99**, 024419 (2019).

РОЛЬ ВАКАНСИЙ В СПИН-ЖИДКОСТНОЙ МОДЕЛИ ЯО–ЛИ

В. А. Поляков^{a}, Н. Б. Перкинс^{b**}*

^a *Московский физико-технический институт
(Национальный исследовательский университет)
141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

^b *School of Physics and Astronomy, University of Minnesota
55455, Minneapolis, MN, USA*

Поступила в редакцию 17 июня 2023 г.,
после переработки 25 июня 2023 г.
Принята к публикации 25 июня 2023 г.

Рассмотрено влияние вакансий на низкоэнергетический спектр возбуждений квантовой спиновой жидкости, реализуемой в точно-решаемой модели Яо–Ли [Н. Yao and D.-H. Lee, Phys. Rev. Lett. **107**, 087205 (2011)]. Физически, вакансии могут возникнуть по различным причинам, например, вследствие отсутствия магнитных моментов на решетке, либо из-за наличия немагнитных примесей, либо из-за случайного уменьшения локальных связей магнитных моментов с остальной решеткой. Численно показано, что конечная плотность случайных вакансий в этой модели приводит к накоплению состояний вблизи нулевой энергии, что может быть обнаружено в изменении поведения теплоемкости при низких температурах. Более того, показано, что низкоэнергетические моды более локализованы, чем остальные собственные моды. Этот эффект пориллюстрирован с помощью обратного коэффициента участия (IPR). При нарушении симметрии обращения времени, например из-за присутствия магнитного поля, в фермионном спектре модели открывается щель и в ней возникают локализованные состояния, индуцированные вакансиями. Энергии этих состояний зависят от структуры взаимодействий, отвечающих за нарушение симметрии обращения времени.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой

DOI: 10.31857/S0044451023100140

EDN: XLNIRM

1. ВВЕДЕНИЕ

Научные исследования последних лет показали, что топология, фрустрация и беспорядок являются ключевыми составляющими для возникновения необычных фаз вещества в твердотельных системах с сильным спин-орбитальным взаимодействием [2]. В слабо-коррелированных системах спин-орбитальное взаимодействие приводит к реализации топологически нетривиальных состояний, среди которых топологический изолятор является одним из наиболее ярких примеров [3–5]. В сильно коррелированных системах, так называемых моттовских изо-

ляторах, может реализоваться квантовая спиновая жидкость (КСЖ).

Квантовые спиновые жидкости были теоретически предсказаны в 1973 г. Ф. Андерсоном [6]. КСЖ обладает необычными свойствами. В КСЖ магнитные моменты (спины) оказываются неупорядоченными, и в основном состоянии они все запутанны друг с другом. То есть направление спина на одном узле зависит от направления спина на другом узле, на каком бы расстоянии они ни находились. Более того, зачастую магнитные возбуждения в КСЖ несут спин 1/2, т.е. являются фермионами. Квантовая запутанность и дробность элементарных возбуждений обуславливает интересные свойства КСЖ, так что различные модели, реализующие КСЖ, представляют большой интерес и активно исследуются [6–12]. Например, спин-орбитальное взаимодействие и сильные корреляции между электронами позволяют реализовать модель Китаева на шестиугольной решетке [13]. Эта модель имеет осо-

* E-mail: poliakov.va@phystech.edu

** E-mail: nperkins@umn.edu

бое значение, поскольку она была первой точно решаемой моделью КСЖ в двух измерениях [13]. В настоящее время известны и другие модели, имеющие точное решение, основное состояние которых представляет собой КСЖ [1, 14–18].

Спиновая жидкость — очень редкое магнитное состояние вещества, и до сих пор не найдено вещества, которое бы однозначно являлось КСЖ. Тем не менее, в последние годы появилось много магнитных материалов, которые, как считается, могут быть адекватно описаны моделями КСЖ. Такие материалы активно исследуются экспериментаторами [9, 11, 12]. В некоторых из них, в основном в соединениях переходных металлов с сильным спин-орбитальным взаимодействием и соответствующей трехкоординатной геометрией [19, 20], возникает китаевское взаимодействие, при котором на каждом ребре решетки взаимодействуют компоненты спина только одного типа. Это позволяет изучать свойства китаевской КСЖ в реальных материалах [13].

К сожалению, прямое экспериментальное наблюдение КСЖ довольно проблематично, так как отсутствие дальнего магнитного порядка, которого может не быть по ряду причин, не означает, что основное состояние системы это спиновая жидкость. Например, отсутствие дальнего порядка может быть вызвано наличием беспорядка в системе и, поскольку в природе нет абсолютно чистых материалов, важно понять, является ли подавление спинового упорядочения результатом внутренних свойств КСЖ или обусловлено беспорядком в системе.

Эффекты от беспорядка, проявляющиеся в низкоэнергетических свойствах китаевской КСЖ [21–28], во многом похожи на эффекты локализации электронных состояний в твердых телах при наличии беспорядка [29, 30]. Это связано с тем, что при фиксированных значениях потоков фермионные квазичастицы, описывающие возбуждения в китаевской КСЖ даже в присутствии замороженного беспорядка, остаются невзаимодействующими, и, следовательно, идеи Андерсоновской локализации применимы [29]. Более того, то, что модель Китаева с беспорядком по-прежнему точно решается, позволяет проводить прямые численные вычисления. В предыдущих работах было показано, что небольшая концентрация вакансий в основном сохраняет спинжидкостное поведение в модели Китаева, но приводит к определенным изменениям в его низкоэнергетическом спектре [25, 26, 28]. В частности, связанные с вакансиями майорановские состояния образуют пик в плотности состояний при низких энергиях, форма которого хорошо описывается степен-

ным законом. Кроме того, состояния внутри этого пика более локализованы, чем другие состояния в системе [26]. Локализация низкоэнергетических состояний особенно сильна, когда симметрия обращения времени нарушена трехчастичным взаимодействием, являющимся эффектом внешнего магнитного поля. Другая ситуация возникает в китаевской КСЖ с беспорядком на связях [23], где локализация происходит не на низких, а на высоких энергиях, образуя так называемые хвосты Лифшица [30].

Системы с локализованными майорановскими модами потенциально могут служить для реализации топологических кубитов, которые в будущем позволят проводить квантовые вычисления, устойчивые к локальным возмущениям и внешним помехам [13, 31–35]. Это, в свою очередь, поможет сделать квантовые компьютеры более надежными. Существуют предложения по созданию масштабируемых сетей таких майорановских мод: например, теоретически было показано, что в двумерном $(p + ip)$ -сверхпроводнике каждый вихрь содержит одну локализованную и топологически защищенную майорановскую моду [36–39]. Таким образом, в системе с $2n$ вихрями имеется $2n$ мод, которые слабо гибридизуются друг с другом при больших межвихревых расстояниях. В некотором смысле, модель Китаева с низкой плотностью вакансий также представляет собой сеть из слабо гибридизующихся между собой связанных майорановских состояний [25, 26, 28].

Целью настоящей работы является изучение низкоэнергетических квазилокализованных майорановских состояний, которые возникают в модели Яо–Ли [1] при наличии вакансий. Модель Яо–Ли точно решается, и ее основным состоянием является КСЖ [1]. В настоящее время не известен материал, который описывался бы этой моделью, но в будущем возможность получения китаевских взаимодействий между $J_{eff} = 3/2$ в двумерных ван-дер-ваальсовых магнетиках [40] дает нам экспериментальную мотивацию для изучения природы этой экзотической КСЖ. Модель Яо–Ли имеет не только спиновые, но и дополнительные локальные орбитальные степени свободы, которые подобно модели Китаева могут быть представлены с помощью майорановских фермионов [1], однако, в отличие от модели Китаева, ее фермионное представление включает три типа майорановских фермионов, образующих $(S = 1)$ -представление группы $SU(2)$.

Модель Яо–Ли обладает калибровочной симметрией Z_2 с щелевыми вихревыми (потокowymi) Z_2 -возбуждениями, которые определены исключительно в терминах орбитальных степеней свободы. Ко-

гда симметрия обращения времени (СОВ) нарушается, каждый тип майорановских фермионов ведет себя как квазичастица Боголюбова в киральном $(p + ip)$ -сверхпроводнике [1]. В результате каждый Z_2 -оператор потока связывает три нулевые майорановские моды, защищенные $SU(2)$ -симметрией. В данной статье продемонстрировано, что аналогично модели Китаева с беспорядком на узлах [21, 22, 25], вакансии приводит к появлению моды с нулевой энергией и квазилокализованной волновой функцией на границе связанного с ней плакета (на другой подрешетке вокруг вакансии), получившей название p -моды. Кроме того, когда СОВ не нарушена или когда нарушающее ее внешнее поле мало, вакансии и Z_2 -поток образуют связанное состояние. Таким образом, при нарушении СОВ вакансии приобретает связанную с ней топологически защищенную моду с нулевой энергией, называемую f -модой. Число таких топологических мод зависит от типа взаимодействия нарушающего СОВ: если оно сохраняет $SU(2)$ -симметрию, то мы имеем три майорановские моды с нулевой энергией, однако если оно нарушает ее, то число нулевых мод меньше.

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Модель Яо–Ли [1] определена на шестиугольной решетке, каждый узел которой представляет собой три связанные между собой вершины (см. рис. 1),

$$H_{YL} = \tilde{J} \sum_i \mathbf{S}_i^2 + \sum_{\langle ij \rangle_\lambda} J_{ij}^\lambda [\tau_i^\lambda \tau_j^\lambda] [\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j], \quad (1)$$

где суммирование ведется по всем вершинам шестиугольной решетки, обозначенным как i, j , $\mathbf{S}_i = \mathbf{S}_{i,1} + \mathbf{S}_{i,2} + \mathbf{S}_{i,3}$ — полный спин каждого треугольника, а операторы τ_i^λ , описывающие орбитальные степени свободы, определяются следующим образом:

$$\tau_i^x = 2(\mathbf{S}_{i,1} \mathbf{S}_{i,2} + 1/4),$$

$$\tau_i^y = 2(\mathbf{S}_{i,1} \mathbf{S}_{i,3} - \mathbf{S}_{i,2} \mathbf{S}_{i,3})/\sqrt{3},$$

$$\tau_i^z = 4\mathbf{S}_{i,1} \cdot (\mathbf{S}_{i,2} \times \mathbf{S}_{i,3})/\sqrt{3}.$$

Если $\tilde{J} \gg J^\lambda$, то предполагая, что все связи одного вида λ имеют одинаковую силу взаимодействия J^λ , можно рассматривать только состояния с суммарным спином на каждом треугольнике, равным

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma},$$

где τ_i^λ обозначают матрицы Паули. В такой ситуации первый член в (1) является константой, а второй член может быть переписан как

$$H = \frac{1}{4} \sum_{\langle ij \rangle_\lambda} J_{ij}^\lambda [\tau_i^\lambda \tau_j^\lambda] [\boldsymbol{\sigma}_i \boldsymbol{\sigma}_j]. \quad (2)$$

Аналогично модели Китаева [13], в этой задаче удобно представить спинные операторы через майорановские фермионы в расширенном гильбертовом пространстве, так что спинный и орбитальный операторы будут иметь следующие представления [1]:

$$\boldsymbol{\sigma}_i = -i\mathbf{c}_i \times \mathbf{c}_i, \quad \boldsymbol{\tau}_i = -i\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_i. \quad (3)$$

Здесь мы использовали векторные обозначения для майорановских фермионов,

$$\mathbf{c}_i = (c_i^x, c_i^y, c_i^z), \quad \mathbf{d}_i = (d_i^x, d_i^y, d_i^z),$$

с коммутационными соотношениями, заданными следующим образом:

$$\{c_i^\alpha, c_j^\beta\} = \{d_i^\alpha, d_j^\beta\} = \delta_{ij} \delta_{\alpha,\beta},$$

$$\{c_i^\alpha, d_j^\beta\} = 0.$$

Удобно выразить матрицы Паули в терминах майорановских фермионов:

$$\sigma_i^\alpha \tau_i^\beta = ic_i^\alpha d_i^\beta,$$

$$\sigma_i^\alpha = -\frac{\epsilon^{\alpha\beta\gamma}}{2} ic_i^\beta c_i^\gamma, \quad (4)$$

$$\tau_i^\alpha = -\frac{\epsilon^{\alpha\beta\gamma}}{2} id_i^\beta d_i^\gamma.$$

Подстановка (4) в (2) дает гамильтониан в терминах майорановских фермионов $\mathbf{c}_i$ и операторов связей $\hat{u}_{ij} = -id_i^\lambda d_j^\lambda$:

$$H = \frac{1}{4} \sum_{\langle ij \rangle_\lambda} J_{ij}^\lambda \hat{u}_{ij} (i\mathbf{c}_i \mathbf{c}_j). \quad (5)$$

Этот гамильтониан описывает три типа невзаимодействующих майорановских фермионов c_i^κ , $\kappa = x, y, z$, связанных с Z_2 -калибровочным полем $\hat{u}_{ij}$. Операторы $\hat{u}_{ij}$ являются первыми интегралами данного гамильтониана, поэтому $u_{ij} \pm 1$. Более того, гамильтониан (5) имеет глобальную симметрию $SO(3)$, связанную с вращением в пространстве из трех типов майорановских фермионов, и является следствием $SU(2)$ -симметрии исходной спинной модели (1). По теореме Либа [41], как и в модели Китаева [13], основное состояние имеет нулевой

поток через каждую ячейку p , т. е. $W_p = \Pi_{ij} u_{ij} = 1$ (если $W_p = \Pi_{ij} u_{ij} = -1$, то будем говорить, что поток (вихрь) присутствует). Каждому набору W_p соответствует несколько наборов $\{u_{ij}\}$, отличающихся друг от друга калибровочным преобразованием, которое не изменяет гамильтониан. Мы предполагаем, что калибровка $u_{ij} = 1$ на всех ребрах соответствует отсутствию потоков в основном состоянии. Далее, все три майорановских фермиона имеют одинаковую дисперсию для любого распределения потоков, т. е. фермионный спектр является трехкратно вырожденным во всей зоне Бриллюэна. В случае нулевого потока в основном состоянии их дисперсии идентичны тем, которые были получены в модели Китаева [13], т. е. они либо бесщелевые с линейной дисперсией, либо с щелью в зависимости от соотношения параметров J_λ :

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^\kappa = \sum_{\lambda=x,y,z} J^\lambda e^{i\mathbf{k}\cdot\hat{\mathbf{r}}_\lambda},$$

где $\hat{\mathbf{r}}_{x,y,z}$ обозначает вектор, направленный от любой вершины в подрешетке A к ее ближайшим соседям в подрешетке B .

2.1. Нарушение симметрии обращения времени

Нарушение СОВ обычно происходит при ненулевом магнитном поле. Задача с магнитным полем, включенным в гамильтониан в виде зеемановского взаимодействия, не может быть решена точно, так как включение поля не сохраняет часть первых интегралов. Однако существует несколько способов добавить в гамильтониан взаимодействие, нарушающее СОВ и имитирующее эффект магнитного поля, но оставляющее модель точно решаемой. Следуя идее Китаева [13], запишем теорию возмущений для основного состояния с нулевым потоком и получим эффективный гамильтониан в фиксированной калибровке, который, по-прежнему, может быть представлен в терминах майорановских фермионов c_i и операторов $\hat{u}_{ij}^\lambda = -id_i^\lambda d_j^\lambda$.

Рассмотрим изотропное китаевское взаимодействие $J^x=J^y=J^z=J$ и запишем возмущение в виде

$$V = \sum_i (h_x \tau_i^x + h_y \tau_i^y + h_z \tau_i^z) + K \sum_{\langle\langle ik \rangle\rangle} \sigma_i \sigma_k, \quad (6)$$

Как легко видеть, четвертый порядок теории возмущений является самым низким порядком теории возмущений, нарушающим СОВ и не меняющим по-

ток через шестигранные ячейки. Он должен содержать три члена с h и один член с K :

$$H^{(4)} = 3! \sum_{ijk} \frac{K h_x h_y h_z}{\Delta_{jk} \Delta_{jk} \Delta_k} (\sigma_i \sigma_k) \tau_i^x \tau_j^z \tau_k^y, \quad (7)$$

где Δ_k – изменение энергии после применения оператора τ_k^y , а Δ_{jk} – изменение энергии после применения оператора $\tau_j^z \tau_k^y$.

Другая, более общая, форма возмущения (6) имеет вид

$$V = \sum_i (h_x \tau_i^x + h_y \tau_i^y + h_z \tau_i^z) + \sum_{\langle\langle ik \rangle\rangle} \sum_{\lambda, \mu} K^{\lambda\mu} \sigma_i^\lambda \sigma_k^\mu. \quad (8)$$

Здесь $K_{\lambda\mu}$ включает в себя все недиагональные члены, разрешенные симметрией. Предполагая, что

$$K^{\lambda\mu} = K \delta_{\lambda\mu} + (1 - \delta_{\lambda\mu}) K',$$

и используя представление Майораны для спинов σ и псевдоспинов τ , возмущенный гамильтониан можно записать как

$$H = \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\lambda} i J_{ij}^\lambda \hat{u}_{ij} c_i^\lambda c_j^\lambda + \sum_{\langle\langle ik \rangle\rangle} \sum_{\lambda} i \kappa \hat{u}_{ij} \hat{u}_{jk} c_i^\lambda c_k^\lambda + \sum_{\langle\langle ik \rangle\rangle} i \eta \hat{u}_{ij} \hat{u}_{jk} \sum_{\lambda \neq \mu} c_i^\lambda c_k^\mu, \quad (9)$$

где $\langle ij \rangle$ и $\langle\langle ik \rangle\rangle$ обозначают ближайших и вторых ближайших соседей, соответственно, а $\kappa \sim 6 \frac{K h_x h_y h_z}{J^3}$ и $\eta \sim 6 \frac{K' h_x h_y h_z}{J^3}$ (здесь мы использовали тот факт, что энергия создания потока пропорциональна силе связи $J_{ij}^\lambda \equiv J$, как и в модели Китаева [13]).

2.2. Спектр майорановских фермионов

В состоянии с фиксированным потоком операторы $\hat{u}_{ij}$ в гамильтониане (9) можно заменить соответствующими собственными значениями u_{ij} , так что гамильтониан (9) становится квадратичным по операторам майорановских фермионов. Так как в шестигранной решетке каждая элементарная ячейка l имеет две вершины $\mathbf{r}_l^A$ и $\mathbf{r}_l^B$, определяющие подрешетки A и B , гамильтониан (9) может быть записан как

$$H = \sum_{\langle l, l' \rangle} \sum_{\lambda} i M_{ll'}^\lambda c_{A,l}^\lambda c_{B,l'}^\lambda + \sum_{\langle\langle l, l' \rangle\rangle} \sum_{\lambda, \mu} i \tilde{M}_{ll'}^{\lambda\mu} (c_{A,l}^\lambda c_{A,l'}^\mu + c_{B,l}^\lambda c_{B,l'}^\mu), \quad (10)$$

где первый член в уравнении (10) описывает прыжки майорановских фермионов на ближайших соседей, определяемых матрицей $\hat{M}$ с элементами

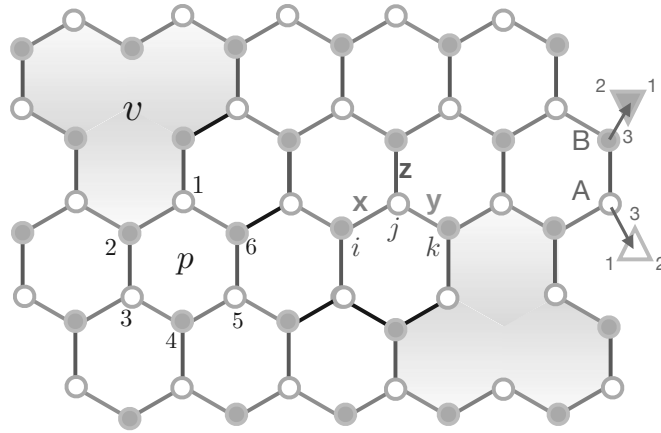


Рис. 1. Схематическое изображение модели Яо–Ли, представляющей собой шестигранную решетку, в которой на каждом узле равноудаленно расположены три спина $1/2$ (в вершинах треугольников), связанных между собой обменными взаимодействиями Изинга J^λ . Три типа изинговского взаимодействия J^x , J^y , J^z на ребрах x , y и z обозначены красными, зелеными и синими линиями, соответственно. Треугольники обозначены индексами i , j , вершины внутри каждого треугольника обозначены 1, 2, 3. v и p обозначают центр вакансии или центр шестиугольника, на которых определены операторы W_v и W_p , соответственно. Пара вакансий, к каждой из которых привязан поток, создается по следующей схеме: 1) пара вакансий с общим ребром размещается на решетке случайным образом; 2) знак переменной u_{ij} на общем ребре изменяется с $u = +1$ на $u = -1$ (черная линия), так что два потока созданы и прикреплены к двум плакетам с вакансиями; 3) одна из вакансий в паре перемещается случайным образом и, одновременно, цепочка переменных u_{ij} меняет знак, так что потоки всегда привязаны к движущейся вакансии (показано черными связями)

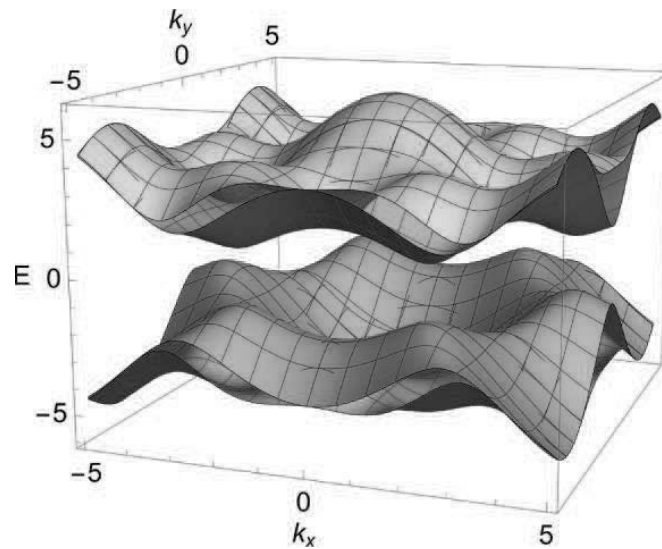


Рис. 2. Спектр $E(\mathbf{k})$ майорановских фермионов в модели Яо–Ли [1] с нарушенной СОВ (9). Верхняя ветвь спектра невырождена и задается уравнением (14), а нижняя двукратно вырождена и описывается уравнением (15). Для вычислений мы использовали $\kappa = \eta = 0.2$. Все энергии указаны в единицах J

$M_{ll'}^\lambda = -J_{ij}^\lambda \hat{u}_{ll'}^{AB}$, если вершины $\mathbf{r}_l^A$ и $\mathbf{r}_{l'}^B$ связаны связью типа λ (где для удобства, мы поменяли обозначения для оператора $\hat{u}_{ij}$ на $\hat{u}_{ll'}^{AB}$), и $M_{ll'} = 0$ в противном случае. Второй член в уравнении (10) описывает прыжки на вторых соседей между двумя вершинами на одной подрешетке (A или B) с матрицей

$$\tilde{M}_{ll'}^{\lambda\mu} = -(\kappa\delta_{\lambda\mu} + \eta(1 - \delta_{\lambda\mu}))\hat{u}_{ll'}^{AB}\hat{u}_{l'l'}^{AB}.$$

Гамильтониан (10) может быть диагонализирован в импульсном пространстве, если не нарушена трансляционная инвариантность. Так как в основном состоянии мы можем заменить все операторы связи на их собственные значения $u^{AB} = 1$, в импульсном

представлении гамильтониан принимает вид

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{c}_{-\mathbf{q}}^T iA_{\mathbf{q}} \mathbf{c}_{\mathbf{q}}, \quad (11)$$

где $\mathbf{c}_{\mathbf{q}}^T = (c_{A,\mathbf{q}}^x, c_{A,\mathbf{q}}^y, c_{A,\mathbf{q}}^z, c_{B,\mathbf{q}}^x, c_{B,\mathbf{q}}^y, c_{B,\mathbf{q}}^z)$, а матрица $iA(\mathbf{q})$ имеет вид

$$iA_{\mathbf{q}} = \begin{pmatrix} M_{\mathbf{q}} & F_{\mathbf{q}} & F_{\mathbf{q}} \\ F_{\mathbf{q}} & M_{\mathbf{q}} & F_{\mathbf{q}} \\ F_{\mathbf{q}} & F_{\mathbf{q}} & M_{\mathbf{q}} \end{pmatrix}. \quad (12)$$

В (12) использованы следующие обозначения:

$$M_{\mathbf{q}} = \begin{pmatrix} \Delta_{\kappa}(\mathbf{q}) & if(\mathbf{q}) \\ -if^*(\mathbf{q}) & -\Delta_{\kappa}(\mathbf{q}) \end{pmatrix}, \quad (13)$$

$$F_{\mathbf{q}} = \begin{pmatrix} \Delta_{\eta}(\mathbf{q})/2 & 0 \\ 0 & -\Delta_{\eta}(\mathbf{q})/2 \end{pmatrix}.$$

В изотропном пределе

$$f(\mathbf{q}) = 2J(1 + e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}_1} + e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}_2}),$$

где

$$\mathbf{n}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2} \right),$$

$$\mathbf{n}_2 = \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2} \right).$$

Диагональные члены

$$\Delta_{\kappa}(\mathbf{q}) = 4\kappa(\sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}_1) - \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}_2) + \sin(\mathbf{q} \cdot (\mathbf{n}_2 - \mathbf{n}_1))),$$

$$\Delta_{\eta}(\mathbf{q}) = 4\eta(\sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}_1) - \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}_2) + \sin(\mathbf{q} \cdot (\mathbf{n}_2 - \mathbf{n}_1)))$$

описывают прыжки на вторых соседей, возникающие из-за нарушения СОВ.

Если $\kappa = 0$ и СОВ не нарушена, спектр майорановских фермионов $\epsilon_{i,\mathbf{q}} = |f(\mathbf{q})|$ содержит три вырожденные ветви, каждая с двумя дираковскими точками в углах зоны Бриллюэна $\pm K$. Как только СОВ нарушается, т. е. $\kappa \neq 0$ или $\eta \neq 0$, оказывается, что хотя бы одна из ветвей спектра имеет щель. В случае, когда $\kappa \neq 0$, но $\eta = 0$, все три ветви спектра щелевые, но все еще остаются вырожденными. Таким образом, когда $\eta = 0$, спектр модели Яо–Ли есть ни что иное, как трехкратно вырожденный спектр модели Китаева. Однако, если $\eta \neq 0$, то майорановские моды гибридизируются друг с другом и вырождение частично снимается, но две моды все еще остаются вырожденными (см. рис. 2). В этом случае собственные значения возмущенной модели Яо–Ли (9) определяются следующими выражениями:

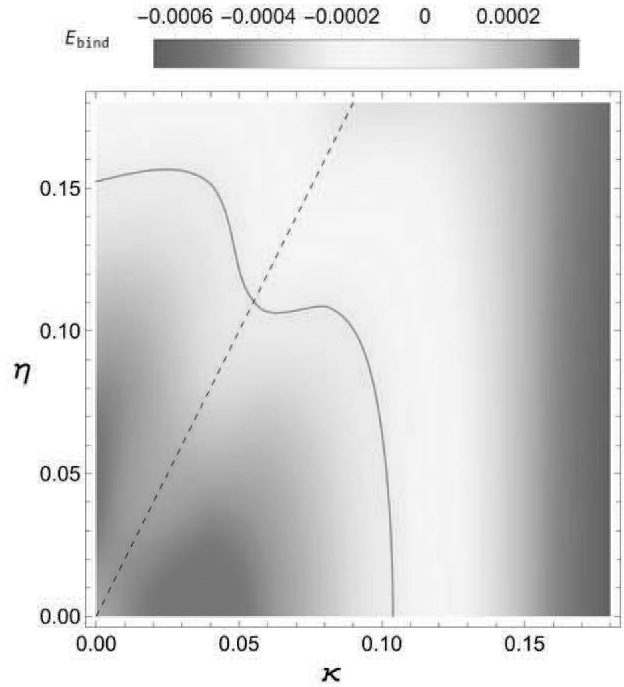


Рис. 3. Зависимость выигрыша в энергии от прикрепления потока к вакансии от параметров гамильтониана (9), рассчитанная для системы конечного размера с $L = 40$. Вычисление энергии связи проводилось в системе с двумя вакансиями, находящимися на максимальном расстоянии $L/2$. Энергия связи и параметры модели приведены в единицах J . Штриховая линия обозначает прямую, на которой щель в двух из трех ветвей в спектре майорановских фермионов закрывается. Как нетрудно видеть, при приближении к этой прямой энергия связи уменьшается

$$\epsilon_{1,\mathbf{q}} = \pm \sqrt{|f(\mathbf{q})|^2 + (\Delta_{\kappa}(\mathbf{q}) + \Delta_{\eta}(\mathbf{q}))^2}, \quad (14)$$

$$\epsilon_{2,\mathbf{q}} = \pm \sqrt{|f(\mathbf{q})|^2 + (\Delta_{\kappa}(\mathbf{q}) - \frac{\Delta_{\eta}(\mathbf{q})}{2})^2}, \quad (15)$$

$$\epsilon_{3,\mathbf{q}} = \pm \sqrt{|f(\mathbf{q})|^2 + (\Delta_{\kappa}(\mathbf{q}) - \frac{\Delta_{\eta}(\mathbf{q})}{2})^2}. \quad (16)$$

3. ВАКАНСИИ В МОДЕЛИ ЯО–ЛИ

Вакансия на решетке обычно представляет собой простое отсутствие атома на одном узле или на нескольких близлежащих узлах. Однако в настоящей работе мы будем использовать этот термин более широко, например, для описания немагнитных примесей или для магнитных атомов, которые очень слабо связаны со своими соседями. Чтобы различить эти два случая, будем называть второй тип локального дефекта *квазивакансией*.

Рассмотрим случайно распределенные квазивакансии в изотропной модели Яо–Ли. Для этого перепишем первый член в (9) как

$$i \sum_{\substack{\langle ij \rangle \\ i, j \in \mathbb{P}}} \sum_{\lambda} J \hat{u}_{ij} c_i^{\lambda} c_j^{\lambda} + i \sum_{\substack{\langle kl \rangle \\ k \in \mathbb{V}, l \in \mathbb{P}}} \sum_{\lambda} J' \hat{u}_{kl} c_k^{\lambda} c_l^{\lambda}, \quad (17)$$

где $J' \ll J$ определяет взаимодействие спина на дефекте с остальными спинами решетки; $\mathbb{P}$ обозначает множество нормальных вершин решетки, а $\mathbb{V}$ — множество вершин с квазивакансиями (см. рис. 1). В дальнейшем, для простоты, мы не будем различать вакансии и квазивакансии, подразумевая, что в пределе $J' \ll J$ вершины, принадлежащие $\mathbb{V}$, ведут себя как квазивакансии, а в пределе $J' \rightarrow 0$ они становятся настоящими вакансиями, в которых майорановские фермионы c_v^{α} в центре вакансии имеют нулевую амплитуды перескока на ближайших соседей. Также мы будем рассматривать только такие реализации беспорядка, при которых количество вакансий на подрешетках А и В одинаково.

Гамильтониан (10) все еще может быть диагонализирован в присутствии вакансий, несмотря на то, что в пределе $J' \rightarrow 0$ число степеней свободы эффективно уменьшается, так как три плакета соединяются в один возле каждой вакансии (точное решение в оригинальной модели существует, поскольку число спиновых степеней свободы равно числу сохраняющихся величин) [25]. Диагонализация гамильтониана может быть выполнена численно на кластерах конечного размера с периодическими граничными условиями. Диагонализированный гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_n \epsilon_n \left(\psi_n^{\dagger} \psi_n - \frac{1}{2} \right), \quad (18)$$

где ψ_n — комплексные фермионы (составленные из двух майорановских фермионов). Собственные энергии $\epsilon_n \equiv \epsilon_n(\{J_{ij}\}, \{u_{ij}\})$ могут быть получены для каждой реализации беспорядка и распределения потоков.

3.1. Вакансии со связанным потоком

При изучении вакансий в модели Китаева было обнаружено, что наличие вакансии приводит к появлению собственной моды с очень низкой (близкой к нулю) энергией и волновой функцией, квазилокализованной на узлах другой подрешетки вокруг центра вакансии [21, 22, 25]. Уилланс, Челкер и Месснер также показали, что дефект в виде вакансии связывает Z_2 -поток с вакансией [21, 22], и, поскольку,

этот поток является анионом, то наличие вакансий в китаевской модели позволяет контролируемым образом создавать анионы, что может быть использовано для квантовых вычислений. Поведение модели Китаева при наличии вакансий во многом определяется тем, рассматривается ли щелевая ($J^x, J^y \ll J^z$) или бесщелевая фаза (включая изотропную точку $J_x = J_y = J_z$). В щелевой фазе можно аналитически показать, что к каждой вакансии прикрепляется поток [21]. В бесщелевой фазе аналитические вычисления невозможны, но численно было проверено, что поток по-прежнему прикрепляется к вакансии [26].

Проверим, остается ли это верным для вакансий в модели Яо–Ли. Как уже упоминалось ранее, основное состояние невозмущенной модели Яо–Ли имеет нулевой поток [1]. Для того чтобы оценить энергию связи потока и вакансии, были рассмотрены две вакансии, разделенные расстоянием $\sim L/2$, где L — линейный размер системы, причем одна из них находится на подрешетке А, а другая — на подрешетке В (см. рис. 1). Энергия связи в таком случае задается разностью между энергией системы, в которой каждая из вакансий связывает поток, E_{bound} , и энергией системы с нулевым потоком, E_{zero} :

$$E_{\text{bind}} = \frac{E_{\text{bound}} - E_{\text{zero}}}{2}. \quad (19)$$

Зависимость энергии связи от параметров κ и η , определяющих насколько велики взаимодействия, нарушающие СОВ, показана на рис. 3. Видно, что с возрастанием κ и η происходит переход из основного состояния с потоками, привязанными к вакансиям, в основное состояние с нулевым потоком (линия перехода между двумя фазами показана сплошной линией). Заметим, что вычисление энергии связи проводилось в системе с двумя вакансиями, и наличие конечной плотности вакансий может подвинуть границу между фазами, но качественно ситуация не должна измениться. Энергия связи потока с вакансией также уменьшается при приближении к прямой $\kappa = \eta/2$ (показано штриховой линией), на которой у двух из трех ветвей в спектре закрывается щель.

3.2. Плотность состояний и IPR

В этом разделе будет рассмотрено, как наличие вакансий влияет на низкоэнергетическую плотность состояний майорановских фермионов в модели Яо–Ли. Плотность состояний определяется формулой

$$n(E) = \left\langle \sum_n \delta(E - \epsilon_n) \right\rangle, \quad (20)$$

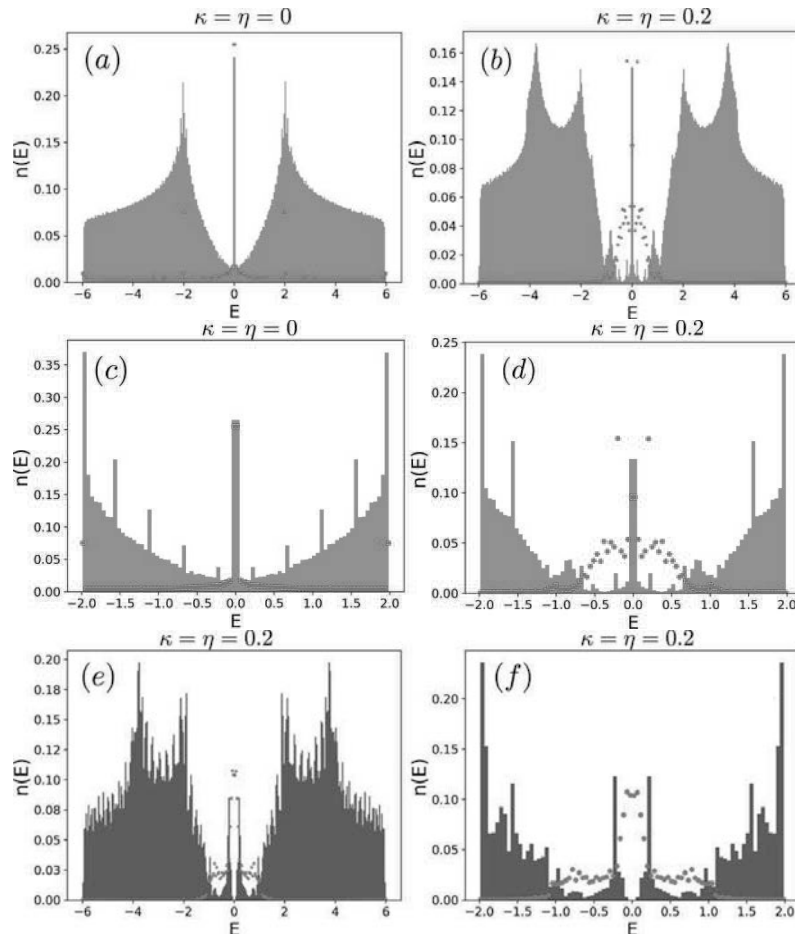


Рис. 4. Плотность состояний $n(E)$ в модели Яо–Ли в присутствии 2% вакансий. На панелях (a) и (b) показаны плотности состояний $n(E)$ для системы, в которой к каждой вакансии привязан ненулевой поток ($W_v = -1$), рассчитанные для $\kappa=\eta=0$ и $\kappa=\eta=0.2$, соответственно. На панелях (c) и (d) показаны те же плотности состояний, но только для низких энергий. Ширина низкоэнергетического пика определяется величиной обменного взаимодействия $J' = 0.01$, которое приводит к гибридизации нулевых мод, индуцированных вакансиями с остальными собственными состояниями системы. На панели (e) показана плотность состояний $n(E)$ в системе с нулевым потоком (все $W_v = 1$ и все $W_p = 1$), рассчитанная для $\kappa=\eta=0.2$. На панели (f) показана та же плотность состояний, но только для низких энергий. Численный счет был выполнен на конечной системе с $L = 40$ с использованием периодических граничных условий. Все результаты были усреднены по 40 случайным реализациям. Красные точки соответствуют величинам IPR, показанным в том же масштабе, что и $n(E)$ (IPR было умножено на 4 в случаях (a) и (c)). Все энергии указаны в единицах J

где усреднение проводится по независимым реализациям беспорядка. Так как плотность состояний содержит информацию лишь о спектре системы, но не о том, насколько локализованы состояния в спектре, мы также вычислили обратный коэффициент участия (в дальнейшем обозначенным как IPR — Inverse Participation Ratio), описывающий меру локализации каждого состояния. IPR определяется как

$$\mathcal{P}_n = \sum_i |\phi_{n,i}|^4, \quad (21)$$

где индекс n нумерует волновые функции состояний $\phi_{n,i}$, а индекс i нумерует координаты в задан-

ном базисе. У делокализованной моды IPR меняется с ростом размера системы N как $\sim 1/N$, потому что плотность вероятности почти равномерно распределена по решетке. Если же состояние является связанным, то его IPR не зависит от размера системы, так как он определяется лишь значением вероятности на конечном числе узлов [26].

На рис. 4 показана плотность состояний $n(E)$ в модели Яо–Ли при наличии 2% вакансий. На рис. 4 а показана плотность состояний $n(E)$ для системы с ненарушенной СОВ ($\kappa=\eta=0$), в которой к каждой вакансии привязан ненулевой поток, $W_v = -1$, а на

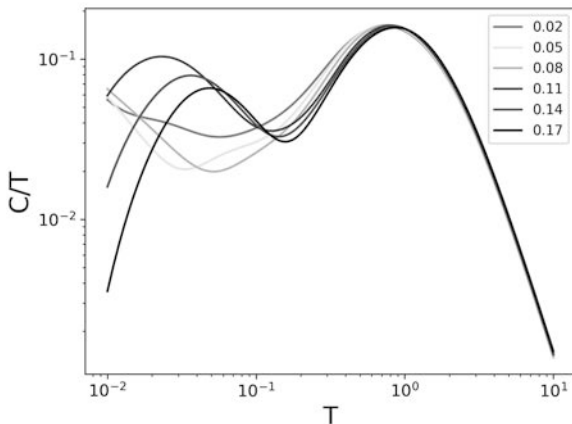


Рис. 5. Температурные зависимости C/T от T (в логарифмическом масштабе) для разных значений $\kappa = \eta$, каждая из которых обозначена своим цветом. Численные значения величин T , κ , η и $J' = 0.01$ приведены в единицах J . Все расчеты проведены при 2% вакансий

всех остальных плакетах $W_p = 1$ и потока нет. На рис. 4 *b, e* показаны плотности состояний $n(E)$ для системы с нарушенной СОВ ($\kappa = \eta = 0.2$), в которой к каждой вакансии, соответственно, либо привязан либо не привязан поток, $W_v = -1$. На рис. 4 *d, f* показаны те же плотности состояний, но только для низких энергий.

При создании различных реализаций беспорядка с ненулевым потоком мы использовали алгоритм, предложенный в работе [25], а именно, каждая пара вакансий, к каждой из которых привязан поток, создается по следующей схеме: 1) пара вакансий с общим ребром размещается на решетке случайным образом; 2) знак переменной u_{ij} на одном из общих ребер изменяется с $u = +1$ на $u = -1$, так что создаются два потока, прикрепленные к двум вакансионным плакетам; 3) одна из вакансий перемещается случайным образом и, одновременно, цепочка переменных u_{ij} меняет знак, так что потоки всегда привязаны к движущейся вакансии, а потоки через остальные ячейки остаются прежними.

Вне зависимости от потоков вакансии индуцируют низкоэнергетические состояния, приводящие к образованию пика в плотности состояний вблизи нуля энергии. Ширина этого низкоэнергетического пика определяется величиной обменного взаимодействия $J' = 0.01$, которое приводит к гибридизации нулевых мод, индуцированных вакансиями, с остальными состояниями системы. Мы видим, что даже при ненарушенной СОВ, т.е. при отсутствии

щели в спектре, состояния, дающие вклад в этот пик, довольно локализованы (это видно из более высоких значений IPR на рис. 4 *c*, показывающих низкоэнергетическую часть $n(E)$ на рис. 4 *a*). Заметим, что при $\kappa = \eta = 0$ каждая вакансия в модели Яо–Ли порождает два типа трижды вырожденных низкоэнергетических состояний. Так же как и в китайской модели с вакансиями [25], первый вид связанных состояний локализован на самой вакантной вершине, слабо связанной посредством J' со своими соседями. Второй вид состояний локализован на периферии плакета вокруг вакансии, на узлах другой подрешетки.

Различия между наличием и отсутствием потоков, связанных с вакансией, становятся очевидными, когда нарушается СОВ и в спектре появляется щель. Если щель достаточно широкая, т.е. определяющие ширину щели параметры κ и η достаточно велики, то спектр хорошо описывается гибридизацией связанных состояний, локализованных на одном и том же вакансионном плакете, а также более слабой гибридизацией между состояниями на разных вакансиях (в последнем случае ширина пика увеличивается с ростом плотности вакансий). Из рис. 4 *d, f* видно, что количество пиков внутри щели напрямую зависит от потока через вакансии. Если поток отсутствует, то внутри щели появляются два широких пика при конечных энергиях, а пик вблизи нуля энергии пропадает. Если поток связан с вакансией и СОВ нарушена, то возникают дополнительные состояния с близкой к нулю энергией, образующие пик в плотности состояний. Когда вакансии находятся далеко друг от друга, эти состояния являются майорановскими нулевыми модами и могут быть интерпретированы как возбуждения с анионной статистикой [36]. Однако, если все же учесть конечность расстояния между вакансиями и, как следствие, их взаимодействие друг с другом, эти моды гибридизуются друг с другом и пик приобретает конечную ширину.

Хотя такое поведение и похоже на то, что наблюдалось в модели Китаева [25], не будем забывать, что в модели Яо–Ли от каждой вакансии появляется в три раза больше состояний, чем в модели Китаева. Кроме того, наличие дополнительного члена $\eta \neq 0$, нарушающего СОВ, изменяет саму структуру связанных состояний. В общем случае количество резонансных пиков внутри щели соответствует числу локализованных мод вблизи каждой вакансии, а структура пиков от их гибридизации.

3.3. Влияние вакансий на термодинамику

Рассмотрим, как наличие вакансий влияет на низкотемпературную теплоемкость. Если температура ниже, чем энергия образования одного потока через обычный плакет, то можно считать все потоки фиксированными. В таком случае вклад в теплоемкость дают лишь свободные майорановские фермионы,

$$C(T) = \int E \cdot n(E) \cdot \frac{\partial n_F(E, T)}{\partial T} dE \\ = \sum_n \left(\frac{\epsilon_n}{T} \right)^2 \frac{e^{\epsilon_n/T}}{(e^{\epsilon_n/T} + 1)^2}, \quad (22)$$

где $n_F(E, T) = (e^{E/T} + 1)^{-1}$ – функция Ферми, а $n(E)$ – плотность состояний.

На рис. 5 представлены температурные зависимости C/T (в логарифмическом масштабе) для различных значений $\kappa = \eta \in [0.02, 0.17]$. Переход из фазы со связанными потоками в фазу с нулевыми потоками, происходящий примерно при $\kappa = \eta \simeq 0.1$ (см. рис. 3), виден по изменению поведения теплоемкости. Если система находится в фазе с прикрепленными к вакансиям потоками, т. е. при $\kappa = \eta < 0.1$, то C/T имеет степенную расходимость при малых температурах, появляющуюся вследствие наличия пика в плотности состояний возле нулевой энергии, в то время как если потоки в основном состоянии отсутствуют, т. е. при $\kappa = \eta > 0.1$, величина C/T стремится к нулю при температурах, стремящихся к нулю. В последнем случае теплоемкость при конечных температурах имеет широкий пик, отражающий наличие состояний внутри щели.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изучены эффекты беспорядка и локализации в двумерной КСЖ, реализуемой в точно решаемой модели Яо–Ли [1]. Показано, что присутствие вакансий в этой модели приводит к возникновению пика в плотности состояний при низких энергиях, что проявляется, например, в поведении низкотемпературной теплоемкости. Несмотря на то, что низкоэнергетическая часть спектра зависит от конкретных параметров модели, таких как характер взаимодействий, нарушающих СОВ, эти состояния более локализованы, чем другие состояния системы. Численно изучен эффект локализации при помощи обратного коэффициента участия (IPR) и показано, что локализация низкоэнергетических состояний особенно сильно выражена, когда каждая

вакансия имеет связанный с ней ненулевой поток и имеется поле, нарушающее симметрию обращения времени. Однако, если это поле достаточно сильное, то энергетически более выгодно иметь нулевой поток через все плакетты, но при этом локализация уменьшается. Интересно заметить, что низкоэнергетические состояния внутри щели при нарушенной СОВ представляют собой пример сети квазилокализованных майорановских состояний, которая может быть использована для квантовых вычислений.

Благодарности. Авторы признательны Wen-Han Kao за сотрудничество в предыдущих работах, идеи которых были использованы в данном исследовании. Авторы также благодарны А. Цвелику за полезные дискуссии о модели Яо–Ли.

Финансирование. Н.Б.П. выражает благодарность фонду National Science Foundation, Award No. DMR-2310318 за частичную финансовую поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Yao and D.-H. Lee, Phys. Rev. Lett. **107**, 087205 (2011).
2. W. Witczak-Krempa, G. Chen, Y. B. Kim, and L. Balents, Ann. Rev. Cond. Matt. Phys. **5**, 57 (2014).
3. C. L. Kane and E. J. Mele, Phys. Rev. Lett. **95**, 146802 (2005).
4. B. A. Bernevig and S.-C. Zhang, Phys. Rev. Lett. **96**, 106802 (2006).
5. R. Moessner and J. E. Moore, Topological Phases of Matter (Cambridge University Press, 2021).
6. P. W. Anderson, Mater. Res. Bull. **8**, 153 (1973).
7. L. Balents, Nature **464**, 199 (2010).
8. L. Savary and L. Balents, Rep. Prog. Phys. **80**, 016502 (2017).
9. M. R. Norman, Rev. Mod. Phys. **88**, 041002 (2016).
10. J. Knolle and R. Moessner, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **10**, 451 (2019).
11. C. Broholm, R. J. Cava, S. A. Kivelson, D. G. Nocera, M. R. Norman, and T. Senthil, Science **367** (2020).

12. H. Takagi, T. Takayama, G. Jackeli, G. Khaliullin, and S. E. Nagler, *Nat. Rev. Phys.* **1**, 264 (2019).
13. A. Kitaev, *Annals of Physics* **321**, 2 (2006).
14. H. Yao, S.-C. Zhang, and S. A. Kivelson, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 217202 (2009).
15. F. Wang and A. Vishwanath, *Phys. Rev. B* **80**, 064413 (2009).
16. C. Wu, D. Arovas, and H.-H. Hung, *Phys. Rev. B* **79**, 134427 (2009).
17. R. Nakai, S. Ryu, and A. Furusaki, *Phys. Rev. B* **85**, 155119 (2012).
18. V. S. de Carvalho, H. Freire, E. Miranda, and R. G. Pereira, *Phys. Rev. B* **98**, 155105 (2018).
19. G. Jackeli and G. Khaliullin, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 017205 (2009).
20. J. Chaloupka, G. Jackeli, and G. Khaliullin, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 027204 (2010).
21. A. J. Willans, J. T. Chalker, and R. Moessner, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 237203 (2010).
22. A. J. Willans, J. T. Chalker, and R. Moessner, *Phys. Rev. B* **84**, 115146 (2011).
23. J. Knolle, R. Moessner, and N. B. Perkins, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 047202 (2019).
24. J. Nasu and Y. Motome, *Phys. Rev. B* **102**, 054437 (2020).
25. W.-H. Kao, J. Knolle, G. B. Halasz, R. Moessner, and N. B. Perkins, *Phys. Rev. X* **11**, 011034 (2021).
26. W.-H. Kao and N. B. Perkins, *Ann. Phys.* **435**, 168506 (2021).
27. W.-H. Kao and N. B. Perkins, *Phys. Rev. B* **106**, L100402 (2022).
28. V. Dantas and E. C. Andrade, *Phys. Rev. Lett.* **129**, 037204 (2022).
29. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
30. I. M. Lifshitz, *Soviet Physics Uspekhi* **7**, 549 (1965).
31. A. Y. Kitaev, *Physics-Uspekhi* **44**, 131 (2001).
32. C. Nayak, S. H. Simon, A. Stern, M. Freedman, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 1083 (2008).
33. J. D. Sau, S. Tewari, R. M. Lutchyn, T. D. Stanescu, and S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* **82**, 214509 (2010).
34. R. R. Biswas, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 136401 (2013).
35. K. Damle, *Phys. Rev. B* **105**, 235118 (2022).
36. D. A. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 268 (2001).
37. S. Tewari, S. Das Sarma, and D.-H. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 037001 (2007).
38. V. Gurarie and L. Radzihovsky, *Phys. Rev. B* **75**, 212509 (2007).
39. R. Roy, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 186401 (2010).
40. C. Xu, J. Feng, M. Kawamura, Y. Yamaji, Y. Nahas, S. Prokhorenko, Y. Qi, H. Xiang, and L. Bellaiche, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 087205 (2020).
41. E. H. Lieb, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2158 (1994).

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В КВАЗИДВУМЕРНОМ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКЕ НА КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$

В. Н. Глазков^{a}, Ю. В. Красникова^a, И. К. Родыгина^a, М. Хеммида^{b**}, М. Хирле^{b***},
Х.-А. Круг фон Нидда^{b****}, Т. Масуда^{c†}*

^a *Институт физических проблем им. П. Л. Капицы
Российской академии наук
119334, Москва, Россия*

^b *Experimental Physics V, University of Augsburg
86159, Augsburg, Germany*

^c *Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo
Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan*

Поступила в редакцию 30 марта 2023 г.,
после переработки 30 марта 2023 г.
Принята к публикации 7 апреля 2023 г.

Представлены результаты исследования спиновой динамики в квазидвумерном антиферромагнетике на квадратной решетке $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ при помощи методики электронного спинового резонанса как в антиферромагнитно-упорядоченной, так и в парамагнитной фазах. В упорядоченной фазе обнаружено присутствие двух щелей в спектре возбуждений, большая из которых связана с легкоплоскостной анизотропией, а меньшая указывает на присутствие анизотропии в плоскости, возможно, связанной с демонстрируемыми этим соединением свойствами мультиферроика. Обнаружено влияние сверхтонкого взаимодействия на спектры антиферромагнитного резонанса в упорядоченной фазе, эффект взаимодействия электронной и ядерной спиновых подсистем оказывается сравним с эффектом анизотропии в плоскости. Определены параметры сверхтонкого поля для $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$. В парамагнитной фазе выше температуры Нееля наблюдается сильное уширение линии магнитного резонанса, которое может быть связано с вкладом от вихрей в двумерном XY-магнетике.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой

DOI: 10.31857/S0044451023100152
EDN: XLPCVD

1. ВВЕДЕНИЕ

Низкоразмерные спиновые системы продолжают активно исследоваться в последние десятилетия [1, 2]. Интерес к ним связан с усилением роли тепловых и квантовых флуктуаций, приводящим к подавлению традиционного магнитного упорядочения и формированию в низкоразмерных магнети-

ках различных спин-жидкостных состояний. В случае двумерных систем присутствие анизотропных взаимодействий сильно влияет на выбор основного состояния: гейзенберговский двумерный магнетик упорядочивается только при $T = 0$, в случае анизотропии изинговского типа возникает упорядочение при конечной температуре (см., например, [3]), а для анизотропии типа «легкая плоскость» (XY-модели) возникает топологический переход Березинского – Костерлица – Таулеса [4, 5]. Поскольку все реальные спиновые системы трехмерны, одновременное действие анизотропных взаимодействий и слабых межцепочечных или межплоскостных взаимодействий может приводить к возникновению новых магнитных фаз [6, 7]. Другой активно развивающей-

* E-mail: glazkov@kapitza.ras.ru

** M. Hemmida

*** M. Hirrle

**** H.-A. Krug von Nidda

† T. Masuda

ся областью физики магнитных явлений является исследование мультиферроиков: соединений, в которых электрические и магнитные свойства связаны друг с другом, что позволяет управлять электрической поляризацией образца при помощи магнитного поля или магнитными свойствами образца при помощи электрического поля [8–10]. Проявление свойств мультиферроика дополнительно обогащает фазовые диаграммы многих низкоразмерных магнетиков. Наконец, магнитная динамика связанных электронной и ядерной спиновых подсистем является отдельной интересной задачей с большой историей. Такая связь приводит к возникновению явления ядерных спиновых волн, а также влияет на спектр электронных спиновых волн, увеличивая (а иногда даже создавая) щель в спектре электронных спиновых возбуждений [11–19].

В этой работе представлены результаты магнитно-резонансного исследования в квазидвумерном антиферромагнетике на квадратной решетке $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$, магнитные свойства которого связаны с ионами марганца ($S = 5/2$). Исследуемое соединение оказывается «на перекрестке» перечисленных выше концепций, что позволяет проверить как сами эти эффекты, так и их возможное взаимное влияние. Соединение $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ антиферромагнитно упорядочивается при $T_N = 4.0\text{ K}$, что подтверждается результатами экспериментов по упругому и неупругому рассеянию нейтронов и термодинамическими измерениями [20]. Согласно результатам нейтронного рассеяния, ниже температуры Нееля формируется порядок типа «легкая плоскость» со средними спинами магнитных ионов, лежащими в плоскости (001) тетрагонального кристалла. При этом средний спин магнитного иона ориентирован в направлении [100] в нулевом поле [20]. Внутриплоскостные и межплоскостные обменные интегралы были определены по измеренным кривым дисперсии спиновых волн как $J_{\parallel} = 27.8\text{ мкЭВ}$ и $J_{\perp} = 1.0\text{ мкЭВ}$ соответственно [20]. Кривые намагничивания [20] демонстрируют насыщение в поле 97.5 кЭ при $\mathbf{H} \parallel [110]$ и слабую особенность в поле 1.2 кЭ в этой же ориентации поля, которая была интерпретирована как признак спин-флоп-перехода. Недавнее исследование кривых намагничивания и нейтронного рассеяния [21] уточнило значение поля перехода как примерно 0.6 кЭ при 2 K и обнаружило необычную температурную зависимость поля перехода. Также в $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ наблюдался распад магнитной ветви спектра в высоких полях (примерно 0.8 от величины поля насыщения) в части первой зоны Бриллюэна в соответствии с теоре-

тическим предсказанием работы [22]. Было обнаружено, что $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ проявляет свойства мультиферроика [23–25], в котором наблюдается небольшая зависящая от поля электрическая поляризация величиной до 1 мКл/м^2 при $\mathbf{H} \parallel [110]$ [23]. Сделанное ранее исследование магнитного резонанса в этом соединении [25] обнаружило присутствие щели в спектре спиновых волн величиной примерно 26 ГГц (0.11 мЭВ) и необычный эффект невязимости при прохождении СВЧ-излучения через образец, связанный с проявлением свойств мультиферроика. Недавние эксперименты по рассеянию нейтронов с экстремально высоким энергетическим разрешением в геометрии «почти обратного» рассеяния [21] обнаружили присутствие меньшей щели в спектре спиновых возбуждений, равной 0.036 мЭВ (примерно 9 ГГц) при 50 мК , с необычной температурной зависимостью, определяемой сверхтонким взаимодействием и связью этой щели со свойствами мультиферроика.

Мы представляем результаты детального исследования свойств квазидвумерного магнетика $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ методом электронного спинового резонанса при температурах до 0.45 K . Полученные данные подтверждают формирование коллинеарного антиферромагнитного порядка ниже температуры Нееля. Непрерывно продолжающееся смещение спектров магнитно-резонансного поглощения вплоть до самых низких температур указывает на сильное влияние сверхтонкого взаимодействия на спиновые свойства этого соединения. Обнаружена анизотропия резонансного поглощения в плоскости, нормальной к главной тетрагональной оси симметрии, что может быть объяснено учетом эффектов анизотропии 4-го порядка. Наблюдаемое выше температуры Нееля уширение линии резонансного поглощения может быть объяснено учетом вклада свободных вихрей в спиновую релаксацию, связанного с ожидаемым в идеальном двумерном легкоплоскостном магнетике переходом Березинского – Костерлица – Таулеса.

2. ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА И ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

В работе использованы образцы из той же ростовой партии, что и образцы, исследованные в работе [20]. Кристалл $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ имеет тетрагональную симметрию (группа симметрии D_{2d}^3) с параметрами решетки $a = 8.505\text{ \AA}$ и $c = 5.528\text{ \AA}$ [24]. Решетка магнитных ионов марганца в $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ — тетрагональная базоцентрированная, поэтому слои ионов марганца формируют в обменном приближе-

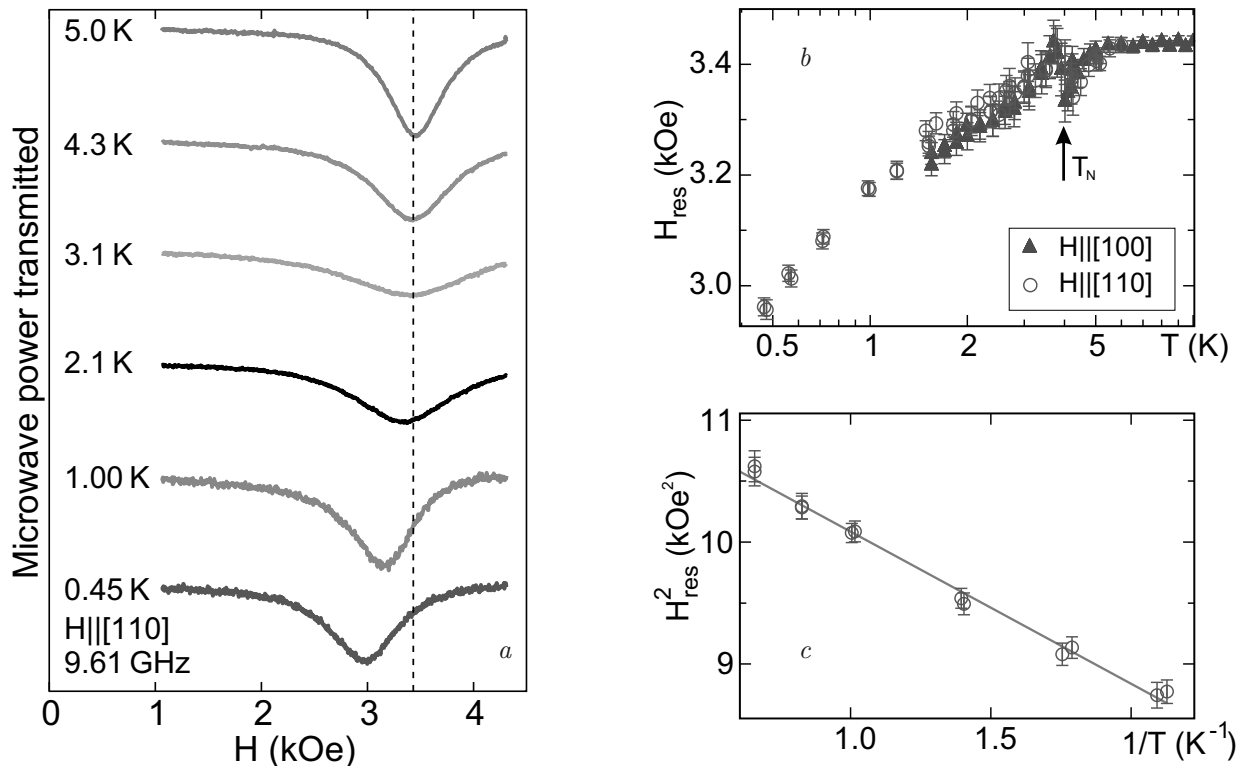


Рис. 1. *a*) Изменение спектров магнитного резонанса с температурой при $\mathbf{H} \parallel [110]$ вплоть до 0.45 K, $f = 9.61$ ГГц. *b*) Зависимость величины поля резонансного поглощения от температуры при $\mathbf{H} \parallel [110]$ (кружки) и $\mathbf{H} \parallel [100]$ (заполненные треугольники), $f = 9.61$ ГГц. Стрелка показывает температуру Нееля. *c*) Зависимость квадрата резонансного поля от обратной температуры для $\mathbf{H} \parallel [110]$, символы — эксперимент, сплошная линия — модель с учетом сверхтонкого взаимодействия (см. (13)), $f = 9.61$ ГГц

нии квадратные решетки, повернутые на 45° к осям кристалла. Каждый ион Mn^{2+} находится в тетраэдрическом кислородном окружении, тетраэдр ионов кислорода слегка сжат вдоль оси $[001]$.

Направления кристаллографических осей в использованных в наших экспериментах образцах контролировались при помощи рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker APEX II. Для непосредственного измерения в различных экспериментальных ячейках от ориентированного монокристалла отрезались небольшие (от 4 до 160 мг) образцы.

Спектры магнитного резонанса на частотах от 0.8 ГГц до 100 ГГц были получены в Институте физических проблем им. П. Л. Капицы (Москва) с использованием набора спектрометров проходного типа с резонаторами различных размеров. В спектрометрах для измерений на частотах $f > 9$ ГГц использовались цилиндрические или прямоугольные объемные резонаторы. В низкочастотном спектрометре магнитного резонанса ($f < 5$ ГГц) использовался специально изготовленный тороидальный резонатор. Магнитное поле до 120 кЭ создавалось при

помощи сверхпроводящего соленоида. Один из использованных спектрометров был оборудован криостатом откачки паров гелия-3 с минимально достижимой температурой 0.45 K.

Точные измерения угловых и температурных зависимостей спектров ЭПР на частоте X-диапазона (9.40 ГГц) были проведены в Университете Аугсбурга (Аугсбург, Германия) с использованием спектрометра Bruker Elexys, оборудованного продувным гелиевым криостатом (температуры 4.0–300 K) и автоматическим гониометром.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Температурная зависимость спектров резонансного поглощения

При высоких температурах ($T > 8$ K) наблюдается сигнал парамагнитного резонанса с $g = 2.00 \pm 0.02$ для всех ориентаций приложенного магнитного поля, что типично для ионов Mn^{2+} , у которых $S = 5/2$ и $L = 0$. При приближении к температуре Нееля ($T_N = 4.0$ K) наблюдается небольшое смещение резонансного поля в сторону меньших полей. Этот сдвиг наблюдается ниже

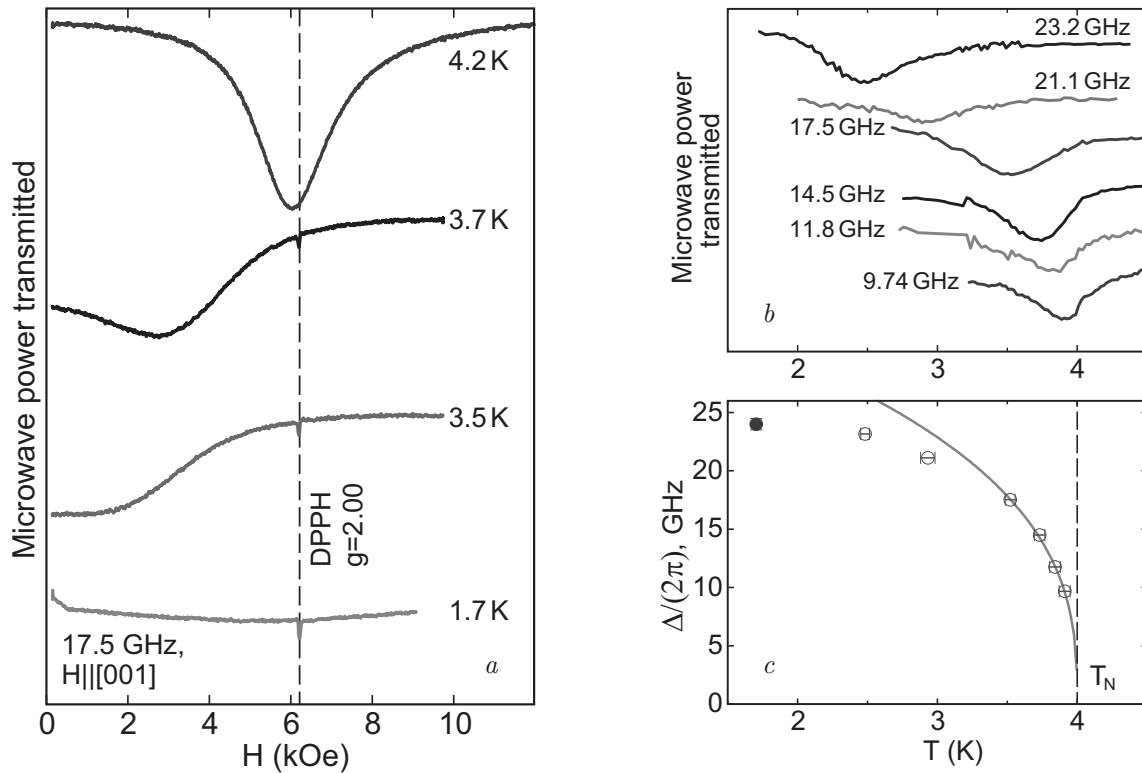


Рис. 2. *a*) Изменение спектров магнитного резонанса с температурой при $\mathbf{H} \parallel [001]$, $f = 17.5$ ГГц, $T \leq 4.2$ К. Вертикальная штриховая линия отмечает поле парамагнитного резонанса для парамагнетика с $g = 2.00$, узкая линия резонанса в этом поле — маркер ДФПГ. *b*) СВЧ-поглощение в нулевом поле как функция температуры («температурный резонанс») на различных частотах. *c*) Зависимость щели в спектре спиновых волн от температуры. Символы — экспериментальные данные, определенные в экспериментах по «температурному резонансу» (пустые кружки) и из зависимостей $f(H)$, полученных при $T = 1.7$ К (закрашенный кружок); кривая — феноменологическая подгонка законом $\Delta \propto (1 - T/T_N)^\beta$ с показателем степени $\beta \approx 0.36$, вертикальная штриховая линия отмечает температуру Нееля

примерно 7 К как для $\mathbf{H} \parallel [001]$, так и для $\mathbf{H} \perp [001]$ (см. рис. 1). Температурный интервал $T_N < T < 7$ К, в котором наблюдается этот сдвиг резонансного поля, совпадает с интервалом температур, в котором наблюдается типичный для низкоразмерных магнетиков широкий максимум на температурной зависимости восприимчивости [20]. С точностью нашего эксперимента этот сдвиг резонансного поля выше температуры Нееля изотропен и может быть приписан формированию ближних корреляций в квазидвумерном магнетике.

При охлаждении ниже температуры перехода наблюдается анизотропный сдвиг сигнала резонансного поглощения. При поле, приложенном вдоль тетрагональной оси $\mathbf{H} \parallel [001]$, поле резонансного поглощения сильно уменьшается при охлаждении (см. рис. 2). Это поведение соответствует открытию щели в спектре спиновых волн. Для антиферромагнетика типа «легкая плоскость» частота антиферромагнитного резонанса (соответствующая энергии антиферромагнитных магнонов с $q = 0$) для поля,

приложенного вдоль трудной оси, задается уравнением [26]

$$\omega = \sqrt{(\gamma H)^2 + \Delta^2}, \quad (1)$$

здесь γ — гиромагнитное отношение и Δ — зависящая от температуры щель.

Температурная зависимость щели в спектре спиновых волн Δ может быть непосредственно обнаружена в эксперименте по «температурному резонансу»: в отсутствие приложенного магнитного поля измеряется температурная зависимость СВЧ-мощности, поглощаемой образцом (рис. 2). Максимум поглощения (в нашем эксперименте — минимум СВЧ-мощности, прошедшей через резонатор с образцом) наблюдается, если щель в спектре совпадает с частотой СВЧ-излучения. Полученная температурная зависимость показана на рис. 2, она может быть описана вблизи от температуры Нееля феноменологическим критическим законом $\Delta = \Delta_0(1 - T/T_N)^\beta$ с показателем степени $\beta = 0.36 \pm 0.04$. В модели среднего поля щель в спектре спиновых волн пропорциональна величине пара-

метра порядка [27], полученное в результате феноменологической подгонки значение показателя степени β близко к критическому индексу как для трехмерной модели Изинга $\beta_{\text{Ising}}^{(3D)} \approx 0.327$ [28], так и для трехмерной XY-модели $\beta_{\text{XY}}^{(3D)} = 0.3485$ [29].

При приложении поля в тетрагональной плоскости $\mathbf{H} \perp [001]$ изменение спектра поглощения ниже температуры Нееля выражено гораздо слабее. Резонансное поглощение наблюдалось при охлаждении до 0.45 К (рис. 1). Мы обнаружили, что на частотах $f > 9$ ГГц резонансное поглощение сдвигается в сторону меньших полей как для $\mathbf{H} \parallel [100]$, так и для $\mathbf{H} \parallel [110]$. Более того, этот сдвиг монотонно продолжается вплоть до самой низкой доступной температуры 0.45 К ($\approx T_N/8$) и не демонстрирует никакой тенденции к насыщению, в то время как температурная зависимость щели Δ практически насыщается при температуре $T_N/2$.

3.2. Угловая зависимость резонансного поглощения в плоскости (001)

Для идеального антиферромагнетика с анизотропией типа «легкая плоскость» его свойства должны быть изотропны при повороте магнитного поля в легкой плоскости. Однако измерения намагниченности в работах [20, 21] показывают наличие анизотропии процесса намагничивания в плоскости (001). Измерения спектров неупругого рассеяния нейтронов в геометрии почти обратного рассеяния [21] обнаружило наличие маленькой щели в спектре спиновых возбуждений, равной 0.036 мэВ (около 9 ГГц) при 50 мК, которая связана с этой анизотропией в плоскости.

Спектры антиферромагнитного резонанса также демонстрируют присутствие анизотропии в тетрагональной плоскости: на частотах СВЧ $f > 9$ ГГц резонансное поле для ориентации $\mathbf{H} \parallel [110]$ оказывается систематически несколько выше (на грани точности эксперимента), чем резонансное поле для ориентации $\mathbf{H} \parallel [100]$.

Эта анизотропия гораздо ярче проявляется на низкочастотных ($f < 5$ ГГц) спектрах магнитного резонанса (рис. 3). При $\mathbf{H} \parallel [100]$ линия поглощения сильно смещается в сторону меньших полей ниже T_N , в то время как при $\mathbf{H} \parallel [110]$ это смещение либо гораздо меньше по величине (на частоте 4.01 ГГц) или даже (как на частотах 1.21 и 0.778 ГГц) линия поглощения смещается в сторону больших полей при охлаждении ниже температуры Нееля. Форма кривой резонансного поглощения на самой низкой частоте оказывается заметно асимметричной: имеется достаточно четко выраженное левое плечо кри-

вой поглощения в поле (0.78 ± 0.07) кЭ. Такого типа асимметрия иногда наблюдается вблизи спин-реориентационного перехода, когда частота магнитного резонанса резко меняется в некотором поле. Необходимо, однако, подчеркнуть, что интерпретация низкочастотных данных требует осторожности, так как ширина резонансной линии по частоте сопоставима с частотой СВЧ-излучения. Например, при измерениях на частоте 4.01 ГГц (рис. 3) наблюдаемая полуширина линии антиферромагнитного резонанса при температуре 1.7 К составляет около 600 Э, что соответствует примерно 1.5 ГГц полуширины линии резонанса «по частоте». В результате этого оказывается сложно различить «истинное» резонансное поглощение, когда во время эксперимента скан по полю на фиксированной частоте пересекает зависимость $f(H)$ для одной из мод собственных колебаний, от ситуации, когда экспериментальный скан пересекает только крыло резонансной линии, никогда не попадая в точные условия резонанса.

Дополнительно была аккуратно измерена угловая зависимость поля резонансного поглощения для $\mathbf{H} \perp [001]$ на частоте 18.1 ГГц (рис. 4). На полученных данных наблюдается регулярная модуляция значения резонансного поля, которую можно описать суммой второй и четвертой гармоник:

$$\frac{H}{H_0} = 1 + A_2 \cos(2(\varphi - \xi_2)) + A_4 \cos(4(\varphi - \xi_4)), \quad (2)$$

здесь A_2 и A_4 — относительные амплитуды гармоник, параметры $\xi_{1,2}$ описывают случайную ошибку в выставлении начальной ориентации образца. Наилучшей подгонке экспериментальных данных соответствуют значения параметров $H_0 = (6.159 \pm 0.001)$ кЭ, $A_2 = -(0.0027 \pm 0.0002)$, $A_4 = (0.0022 \pm 0.0001)$, $\xi_2 = -(27 \pm 2)^\circ$, $\xi_4 = (0.7 \pm 1.1)^\circ$. Присутствие второй гармоники вероятно связано с небольшим (несколько градусов) отклонением оси вращения образца от направления $[001]$, а четвертая гармоника описывает анизотропию поля резонансного поглощения в тетрагональной плоскости (001).

3.3. Частотно-полевая диаграмма для антиферромагнитного резонанса в $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$

На частотах $f > 9$ ГГц построенные по экспериментальным данным частотно-полевые диаграммы для $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ (рис. 5) очень хорошо описываются известными формулами для $f(H)$ для легкоплоскостного антиферромагнетика [25–27]. Для поля, приложенного вдоль главной оси симметрии $[001]$, наблюдаемые частоты антиферромагнитного резонанса могут быть описаны уравнением (1) со щелью

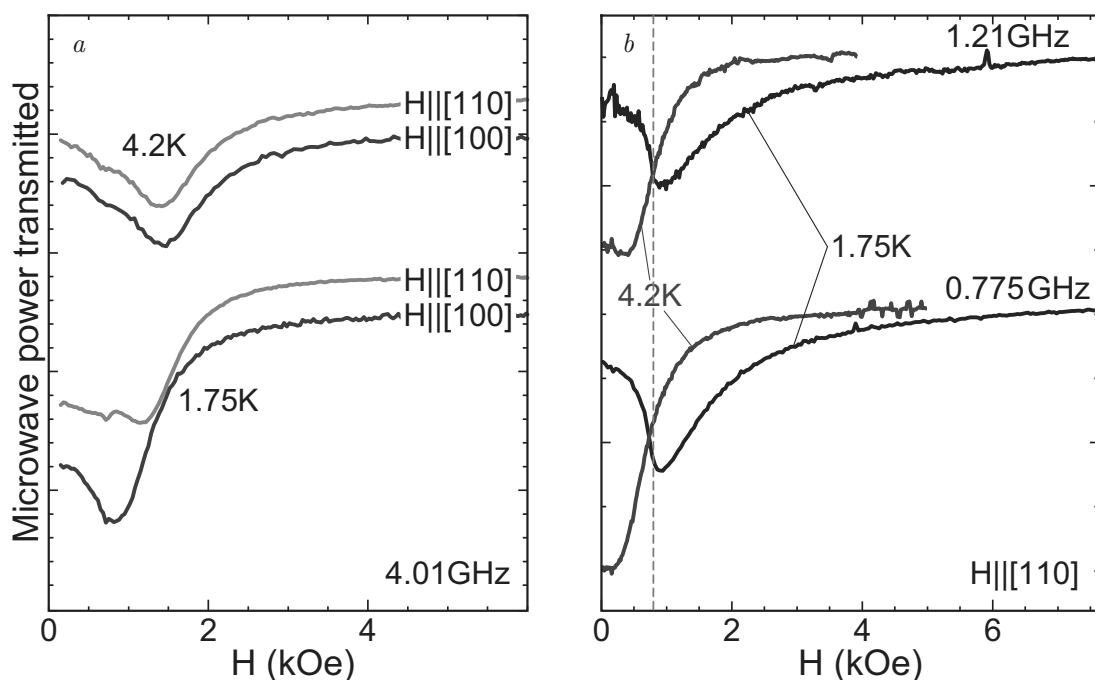


Рис. 3. Примеры спектров резонансного поглощения на низких частотах $f < 5$ ГГц: a — сравнение спектров поглощения для поля $\mathbf{H} \parallel [110]$ и $\mathbf{H} \parallel [100]$ на частоте $f = 4.01$ ГГц, b — изменение спектров резонансного поглощения на частоте $f < 1.5$ ГГц при $\mathbf{H} \parallel [110]$. Вертикальная штриховая линия показывает оценку поля спин-реориентационного перехода $H_{sr} = 0.78$ кЭ, определенную по асимметричному краю низкотемпературного поглощения

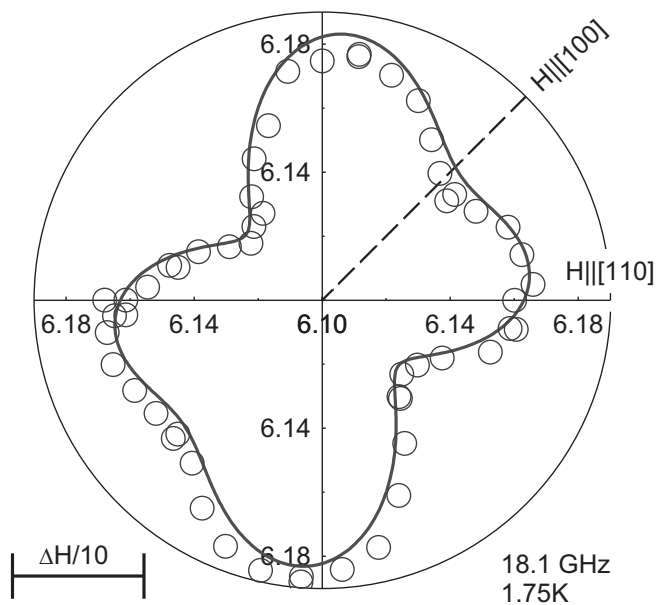


Рис. 4. Угловая зависимость поля антиферромагнитного резонанса при повороте приложенного поля в плоскости (001), $T = 1.75$ К, $f = 18.1$ ГГц (полярные координаты). Кружки — экспериментальные данные, сплошная линия — подгонка суммой 2-ой и 4-ой угловых гармоник (см. уравнение (2)). Горизонтальный отрезок отмечает $1/10$ от наблюдаемой ширины линии антиферромагнитного резонанса, что является типичной оценкой точности определения резонансного поля

в нулевом поле $\Delta/(2\pi) = (25 \pm 1)$ ГГц при 1.8 К и гиромагнитным отношением $\gamma/(2\pi) = 2.80$ ГГц/кЭ (соответствует $g = 2.00$ в парамагнитной фазе).

Для поля, приложенного перпендикулярно к оси симметрии, теория антиферромагнитного резонанса

в антиферромагнетике типа «легкая плоскость» [26] предсказывает в малых полях одну моду с независимой от поля частотой Δ , которая смягчается в поле насыщения, и одну бесщелевую моду с линейной зависимостью частоты от поля $\omega = \gamma H$. Однако в экс-

перименте наблюдается небольшое отличие $f(H)$ от ожидаемого линейного закона при $\mathbf{H} \perp [001]$. Наблюдаемое уменьшение резонансного поля можно феноменологически интерпретировать как открытие меньшей щели в спектре спиновых волн:

$$\delta_{eff} = \sqrt{\omega^2 - (\gamma H)^2}. \quad (3)$$

Такое преобразование экспериментальных данных (см. вставку к рис. 5) показывает, что эффективная щель δ_{eff} зависит от температуры и изменяется от 3 ГГц при 1.8 К до 5 ГГц при 0.45 К. Полученные значения хорошо согласуются с результатами неупругого рассеяния нейтронов из работы [21].

3.4. Зависимость ширины линии ЭПР от температуры и ориентации образца

Анизотропное поведение спектров магнитного резонанса ниже температуры Нееля отражает присутствие анизотропных спин-спиновых взаимодействий в $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$. Эти же анизотропные взаимодействия, как известно, влияют на спиновую релаксацию в парамагнитной фазе, определяя ширину линии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Для выяснения этого влияния мы измерили температурные и угловые зависимости параметров линии ЭПР в парамагнитной фазе, полученные результаты приведены на рис. 6.

При поле $\mathbf{H} \parallel [001]$ ширина линии ЭПР оказывается больше, чем для $\mathbf{H} \parallel [110]$, в широком ин-

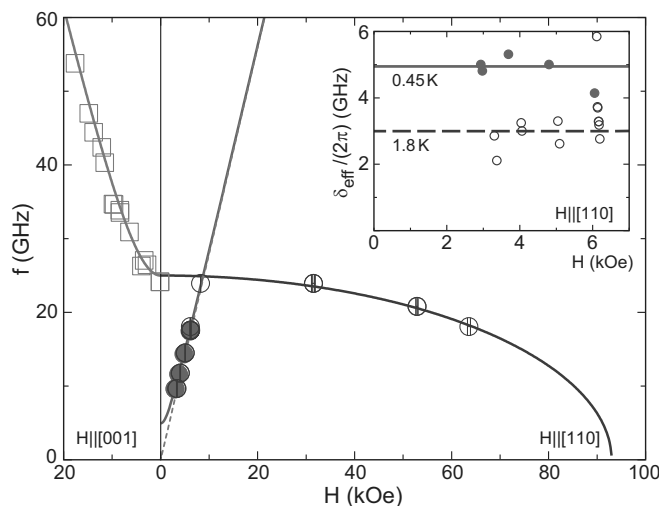


Рис. 5. Частотно-полевая диаграмма для антиферромагнитного резонанса в $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ на частотах $f > 9$ ГГц. Квадраты — $\mathbf{H} \parallel [001]$, $T = 1.75$ К; пустые кружки — $\mathbf{H} \parallel [110]$, $T = 1.8$ К; закрашенные кружки — $\mathbf{H} \parallel [110]$, $T = 0.45$ К. Сплошные линии — модельные кривые (см. текст), штриховая линия — $f = \gamma H$. На вставке: величина эффективной щели δ_{eff} для $\mathbf{H} \parallel [110]$ при различных температурах

тервале температур от комнатной до температуры Нееля. Линия магнитного резонанса уширяется при охлаждении ниже 30 К для обеих ориентаций магнитного поля, что характерно для разного рода критических процессов. Выше 30 К температурная зависимость ширины линии ЭПР оказывается качественно различной для различных ориентаций магнитного поля: для $\mathbf{H} \parallel [110]$ ширина линии ЭПР уменьшается при охлаждении, стремясь к какому-то высокотемпературному пределу, в то время как для $\mathbf{H} \parallel [001]$ ширина линии ЭПР слегка увеличивается при нагреве от 182 Э при 30 К до 192 Э при 300 К.

Угловая зависимость ширины линии ЭПР показывает похожую модуляцию при 20 К и при 77 К. При вращении поля от направления $\mathbf{H} \parallel [001]$ к направлению $\mathbf{H} \parallel [110]$ наибольшая ширина линии магнитного резонанса наблюдается для $\mathbf{H} \parallel [001]$, а наименьшая ширина линии — при поле, приложенном под углом примерно 60° к оси $[001]$. Амплитуда модуляции угловой зависимости ширины линии зависит от температуры.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Учет влияния анизотропии в тетрагональной плоскости на спектры антиферромагнитного резонанса и процесс намагничивания

Из-за тетрагональной симметрии $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ его магнитные свойства имеют почти осевую симметрию. Однако неэквивалентность направлений в плоскости, перпендикулярной главной оси анизотропии, наблюдается и в экспериментах по магнитному резонансу (см. рис. 3, 4), и в измерениях намагниченности [20, 21]. Измерения статической восприимчивости показывают наличие спин-реориентационного перехода в поле около 0.6 кЭ (значение при температуре at $T = 2$ К) [21] при $\mathbf{H} \parallel [110]$.

Первым шагом нашего анализа является рассмотрение влияния анизотропии 4-го порядка в тетрагональной плоскости на процесс намагничивания и собственные частоты антиферромагнитного резонанса. Мы будем использовать гидродинамический подход Андреева – Марченко, развитый в работе [30]. Этот подход описывает собственные колебания коллинеарного антиферромагнетика при $T = 0$ в слабых магнитных полях как колебания поля векторного антиферромагнитного параметра порядка с плотностью лагранжиана

$$\mathcal{L} = \frac{\chi_0}{2\gamma^2} \left(\dot{\mathbf{i}} + \gamma [\mathbf{l} \times \mathbf{H}] \right)^2 - U_A, \quad (4)$$

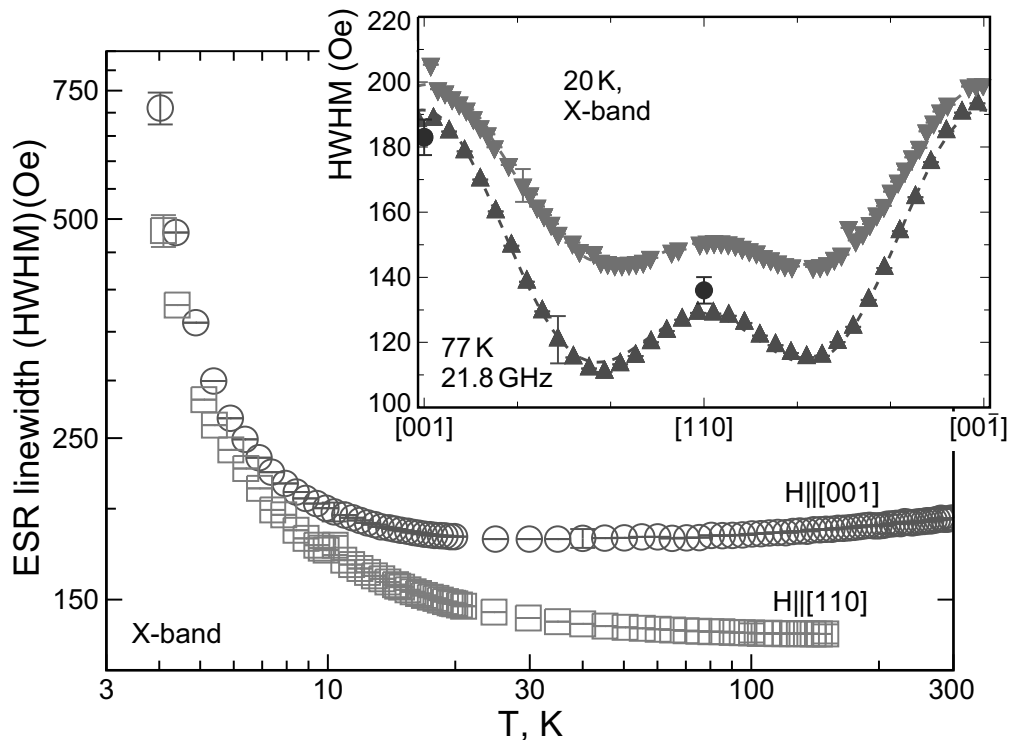


Рис. 6. Температурная зависимость ширины линии ЭПР (полуширина на полувысоте) для $\mathbf{H} \parallel [001]$ (кружки) и $\mathbf{H} \parallel [110]$ (квадраты), измеренная на спектрометре X-диапазона (9.40 ГГц) Bruker. На вставке приведены угловые зависимости ширины линии ЭПР при 20 К (измерено на частоте 9.40 ГГц на спектрометре Bruker) и при 77 К (измерено на частоте 21.8 ГГц на спектрометре проходного типа), закрашенные кружки показывают значения ширины линии ЭПР для $\mathbf{H} \parallel [100]$, [110] при 77 К, определенные из температурных зависимостей ширины линии, полученных на спектрометре Bruker (9.40 ГГц)

здесь $\mathbf{l}$ — антиферромагнитный параметр порядка (в случае коллинеарного антиферромагнетика — единичный вектор направленный вдоль вектора намагниченности одной из подрешеток), χ_0 — поперечная статическая магнитная восприимчивость (продольная восприимчивость коллинеарного антиферромагнетика при $T = 0$ равна нулю), γ — гиромагнитное отношение и U_A — энергия анизотропии. В случае тетрагональной симметрии энергия анизотропии может быть записана в виде

$$U_A = \frac{b}{2} l_z^2 + \alpha l_x^2 l_y^2, \quad (5)$$

здесь принято обозначение осей $z \parallel [001]$, $x \parallel [100]$ и $y \parallel [010]$, параметр $b > 0$ описывает сильную легкоплоскостную анизотропию, а слагаемое с множителем α описывает анизотропию в тетрагональной плоскости, $\alpha > 0$ соответствует предпочтительному направлению $\mathbf{l} \parallel [100]$ или $\mathbf{l} \parallel [010]$. Ориентация упорядоченной компоненты спина вдоль направления типа [100] была продемонстрирована в $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ в экспериментах по дифракции нейтронов [20] и, как будет показано ниже, полностью согласуется с данными по антиферромагнитному резонансу.

Предполагая, что в нулевом поле $\mathbf{l} \parallel [100]$ при ориентациях магнитного поля $\mathbf{H} \parallel [010]$ и $[001]$

получим, что равновесная ориентация антиферромагнитного параметра порядка останется неизменной, изначально будучи выигрышной и для энергии анизотропии, и для зеемановской энергии. Случай $\mathbf{l} \parallel [100]$ и $\mathbf{H} \parallel [100]$ соответствует невыгодной относительно магнитного поля ориентации антиферромагнитного параметра порядка, эта конфигурация становится абсолютно нестабильной в полях $H > \sqrt{2\alpha/\chi_0}$, когда антиферромагнитный параметр порядка скачком переориентируется в ориентацию $\mathbf{l} \parallel [010]$. Поскольку направления [100] и [010] эквивалентны для тетрагональной симметрии, то вектор параметра порядка $\mathbf{l}$ остается в «опрокинутой» ориентации $\mathbf{l} \parallel [010]$ даже при выключении магнитного поля.

Если магнитное поле приложено по диагонали тетрагональной плоскости $\mathbf{H} \parallel [110]$, то магнитное поле оказывается приложено под углом 45° к начальной ориентации антиферромагнитного параметра порядка и с ростом поля вектор $\mathbf{l}$ будет плавно поворачиваться в плоскости (001), выигрывая в зеемановской энергии и проигрывая в энергии анизотропии приводит к непрерывному повороту параметра порядка на угол φ , определяемый соотношением (см.

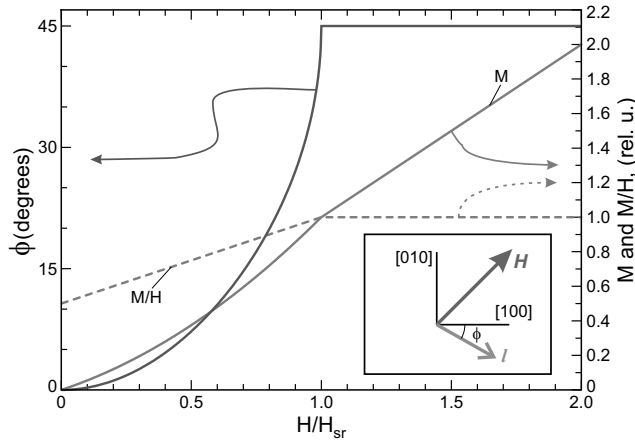


Рис. 7. Угол поворота антиферромагнитного параметра порядка (левая ось) и характеристики процесса намагничивания (правая ось) для легкплоскостного антиферромагнетика с учетом анизотропии в тетрагональной плоскости. Поле приложено вдоль «трудного» направления [110] в плоскости, в нулевом поле параметр порядка направлен вдоль направления [100]. На вставке: схема отсчета угла φ

вставку к рис. 7)

$$\varphi = \frac{1}{2} \arcsin \frac{\chi_0 H^2}{2\alpha}. \quad (6)$$

Этот поворот прекратится в поле спин-реориентационного перехода

$$H_{sr} = \sqrt{2\alpha/\chi_0}, \quad (7)$$

когда вектор $\mathbf{l}$ окажется перпендикулярен к магнитному полю. При уменьшении магнитного поля антиферромагнитный параметр порядка также плавно вернется к своей исходной ориентации. Такой непрерывный поворот подрешеток делает процесс намагничивания при $\mathbf{H} \parallel [110]$ нелинейным (см. рис. 7). Продольная к приложенному полю компонента намагниченности равна при $H < H_{sr}$

$$M/H = (\chi_0/2)(1 + H/H_{sr}). \quad (8)$$

Принимая для величины поля спин-реориентационного перехода значение 0.7 кЭ (что соответствует наилучшему описанию всего набора данных по антиферромагнитному резонансу, как будет объяснено далее), можно сравнить экспериментально измеренное при $T = 2$ К и $H = 100$ Э [20] отношение $\chi_{[110]}/\chi_{[001]} \approx 0.69$ с предсказанием уравнения (8) $(1/2)(1 + H/H_{sr}) \approx 0.57$. Полученные значения достаточно близки с учетом того, что значения намагниченности были измерены при температуре около $T_N/2$, когда продольная восприимчивость антиферромагнетика еще заметна.

Уравнения спиновой динамики могут быть получены из (4) при помощи уравнений Эйлера–Лагранжа. Собственные моды колебаний антиферромагнитного параметра порядка будут характеризоваться двумя щелями в нулевом поле. Большая щель $\Delta = \gamma\sqrt{b/\chi_0}$ связана с присутствием сильной анизотропии легкоплоскостного типа, а меньшая щель связана с анизотропией в плоскости и равна

$$\delta = \gamma\sqrt{2\alpha/\chi_0} = \gamma H_{sr}.$$

Зависимость собственных частот от магнитного поля описывается следующими уравнениями.

Для $\mathbf{H} \parallel [001]$:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \sqrt{\Delta^2 + (\gamma H)^2}, \\ \omega_2 &= \delta. \end{aligned} \quad (9)$$

Для $\mathbf{H} \parallel [100]$:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \Delta, \\ \omega_2 &= \sqrt{\delta^2 + (\gamma H)^2}. \end{aligned} \quad (10)$$

Для $\mathbf{H} \parallel [110]$, $H < H_{sr}$:

$$\begin{vmatrix} [\omega^2 - \Delta^2 + \delta^2(\frac{1}{2} - \mathcal{B}^2)] & 2i\omega\gamma H\mathcal{B} \\ -2i\omega\gamma H\mathcal{B} & [\omega^2 - \gamma^2 H^2 \sin 2\varphi - \delta^2 \cos 4\varphi] \end{vmatrix} = 0. \quad (11)$$

Здесь угол отклонения параметра порядка φ определяется уравнением (6), и для краткости введено обозначение

$$\mathcal{B} = (\cos \varphi - \sin \varphi)/\sqrt{2} = \sin(\pi/4 - \varphi).$$

Для $\mathbf{H} \parallel [110]$, $H > H_{sr}$:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \sqrt{\Delta^2 - \delta^2/2}, \\ \omega_2 &= \sqrt{-\delta^2 + (\gamma H)^2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Обращение в нуль зависимости $\omega(H)$ вблизи от H_{sr} происходит асимметрично. Это находится в качественном согласии с наблюдаемой асимметрией низкочастотных кривых поглощения (рис. 3) и позволяет оценить величину поля спин-реориентационного перехода по положению резкого левого плеча этих кривых поглощения в поле (0.78 ± 0.07) кЭ.

Завершая это обсуждение, отметим, что используемая теоретическая модель [30] применима только в малых полях $H \ll H_{sat}$ (H_{sat} — поле насыщения). Из результатов классической модели подрешеток [26] известно, что не зависящие от магнитного поля моды из уравнений (9), (10), (12) будут сглаживаться в поле насыщения H_{sat} по закону

$$\omega \propto \sqrt{1 - (H/H_{sat})^2}.$$

Наблюдаемое в нашем эксперименте поведение частот антиферромагнитного резонанса в больших полях соответствует такому поведению с $H_{sat} = (94 \pm 2)$ кЭ, что согласуется с результатами измерения намагниченности [20].

Необходимо, однако, подчеркнуть, что имеется качественное противоречие некоторых результатов этой теоретической модели с экспериментом. Уравнение (12) предсказывает, что при $\mathbf{H} \parallel [110]$ значение поля резонансного поглощения $H_{res}^{[110]} > \omega/\gamma$ (т.е. резонансное поглощение в антиферромагнитно-упорядоченной фазе сдвигается вправо от поля парамагнитного резонанса), в то время как эксперимент (рис. 1, 5) четко показывает сдвиг резонансного поглощения влево от положения парамагнитного резонанса. В следующем разделе будет показано, что это расхождение описывается влиянием сверхтонкого взаимодействия.

4.2. Сверхтонкое взаимодействие и антиферромагнитный резонанс в $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$

Уравнения (10) и (12) предсказывают, что поглощение в условиях антиферромагнитного резонанса при $\mathbf{H} \parallel [100]$ и $\mathbf{H} \parallel [110]$ должно наблюдаться, соответственно, слева и справа от поля резонансного поглощения в парамагнитной фазе. В то же время, эксперимент (см. рис. 1) показывает, что резонансное поле в обеих ориентациях смещается влево от поля парамагнитного резонанса и влияние анизотропии в тетрагональной плоскости проявляется лишь как слабое различие этих резонансных полей. Также необходимо напомнить, что температурная зависимость резонансного поля при $\mathbf{H} \perp [001]$ продолжается до самых низких температур, заметно меньших температуры, при которой намагниченность подрешеток (и антиферромагнитный параметр порядка) достигают значения насыщения, т.е. $T < T_N/2$.

Такое поведение часто наблюдалось в антиферромагнетиках с ионами марганца, так как константа сверхтонкого взаимодействия для ядер ^{55}Mn имеет очень большое значение [11–19]. Сильная связь мод электронного и ядерного магнитного резонансов приводит к формированию смешанных электронно-ядерных возбуждений и приводит к эффекту расталкивания мод электронного и ядерного магнитного резонансов.

В случае, если частота электронного спинового резонанса много больше частоты ядерного магнитного резонанса (ЯМР), что обычно выполнено для

типичных для экспериментов по электронному спиновому резонансу частот $f > 9$ ГГц, эффект сверхтонкого взаимодействия может быть представлен как возникновение для антиферромагнитного параметра порядка дополнительного эффективного поля анизотропии, созданного за счет ядер, поляризованных спинами полностью намагниченных подрешеток. Поскольку ядерная подсистема далека от насыщения, эффективное поле анизотропии оказывается пропорциональным парамагнитной восприимчивости ядерной подсистемы и, следовательно, пропорциональным $1/T$, а наведенная сверхтонким взаимодействием щель (сверхтонкая щель) оказывается пропорциональной $1/\sqrt{T}$.

Наблюдаемая при низких температурах при $\mathbf{H} \perp [001]$ зависимость меньшей щели от температуры связана именно с этим эффектом. Для проверки мы построили график квадрата резонансного поля как функции обратной температуры при низких температурах (рис. 1), который хорошо описывается ожидаемой линейной зависимостью

$$H_{res}^2 = H_0^2 - a/T \quad (13)$$

с параметрами $a = (1.25 \pm 0.10) \text{ К} \cdot \text{кЭ}^2$ и $H_0 = (3.37 \pm 0.03) \text{ кЭ}$ для частоты $f = 9.61$ ГГц.

Численный анализ эффекта расталкивания мод электронного и ядерного магнитного резонансов в случае $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ дополнительно осложняется присутствием анизотропии 4-го порядка в тетрагональной плоскости, влияние которой оказывается сравнимым с влиянием сверхтонкого взаимодействия. Поэтому оба эффекта необходимо учитывать одновременно. Изучение влияния сверхтонкого взаимодействия на собственные частоты антиферромагнетика будет проводиться в гидродинамической модели [30] с учетом развитого в работах [19,31] подхода. Намагниченность подрешеток считается полностью насыщенной (что соответствует примерно $T < T_N/2$). Связь между электронной и ядерной подсистемами добавляет новые слагаемые к плотности потенциальной энергии в лагранжиане (4):

$$U_{HF} = -A(\mathbf{m}_1\mathbf{l} - \mathbf{m}_2\mathbf{l}). \quad (14)$$

Здесь $\mathbf{m}_{1,2}$ обозначает магнитный момент (в расчете на одно ядро) для ядер ^{55}Mn , относящихся к атомам разных подрешеток, $\mathbf{l}$ — антиферромагнитный параметр порядка (единичный вектор) и A — отмасштабированная константа сверхтонкого взаимодействия.

На каждое ядро действует эффективное магнитное поле $\mathbf{H}_{1,2}^{(eff)} = \pm(2A/\rho)\mathbf{l}$, где ρ — концентрация

атомов марганца в $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$. Равновесная поляризация ядер равна $\mathbf{m} = \chi_n \mathbf{H}^{(eff)}$, где $\chi_n = (\gamma_n^2 \hbar^2 I(I+1))/(3k_B T)$ — ядерная парамагнитная восприимчивость на ядро ^{55}Mn , ядерное гиромагнитное отношение для ^{55}Mn равно $\gamma_n/(2\pi) = 1.06 \text{ МГц/кЭ}$.

Задача о поиске собственных частот однородных колебаний теперь включает три связанных векторных уравнения: два уравнения, описывающих прецессию ядерного магнитного момента в двух подрешетках, и уравнение для прецессии антиферромагнитного параметра порядка. Это сводится к громоздкой в общем случае системе уравнений, матрица векового уравнения которой имеет размер 6×6 . При этом необходимо подчеркнуть, что статические свойства антиферромагнетика, включая описываемый уравнениями (6), (7) спин-реориентационный переход, не подвержены влиянию сверхтонкого взаимодействия.

Для главных ориентаций магнитного поля в тетрагональной плоскости задача о поиске собственных частот упрощается и удается получить следующие аналитические ответы для собственных частот.

Для $\mathbf{H} \parallel [100]$:

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \Delta^2 + 2\eta m \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_n^2}, \\ \omega^2 &= (\gamma H)^2 + \delta^2 + 2\eta m \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_n^2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Для $\mathbf{H} \parallel [110]$, $H > H_{sr}$:

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \Delta^2 - \frac{\delta^2}{2} + 2\eta m \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_n^2}, \\ \omega^2 &= (\gamma H)^2 - \delta^2 + 2\eta m \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_n^2}. \end{aligned} \quad (16)$$

Для $\mathbf{H} \parallel [110]$, $H < H_{sr}$:

$$\begin{vmatrix} 2i\omega\gamma H B & \left[\omega^2 - \Delta^2 + \delta^2/2 - B^2\delta^2 - \frac{2\eta m C \omega^2}{\omega^2 - \omega_n^2} \right] \\ \left[\omega^2 - \gamma^2 H^2 \sin 2\varphi - \delta^2 \cos 4\varphi - \frac{2\eta m \omega^2}{\omega^2 - \omega_n^2} \right] & -2i\omega\gamma H B \end{vmatrix} = 0. \quad (17)$$

В уравнениях выше Δ и δ обозначают введенные в предыдущем разделе щели, связанные с главной легкоплоскостной анизотропией и с анизотропией в тетрагональной плоскости, $m \propto 1/T$ — равновесный магнитный момент ядер, $\eta = 2A\gamma^2/\chi$ — параметр связи электронной и ядерной подсистем и $\omega_n = \gamma_n H^{(eff)} = (2A\gamma_n)/\rho$ — несмещенная частота ЯМР в эффективном поле, созданном

на ядрах полностью поляризованными электронными спинами подрешеток. В последнем уравнении угол φ — угол поворота параметра порядка в поле (см. уравнение (6)), обозначения $B = (\cos \varphi - \sin \varphi)/\sqrt{2} = \sin(\pi/4 - \varphi)$ и $C = (\cos \varphi + \sin \varphi)/\sqrt{2} = \cos(\pi/4 - \varphi)$ введены для краткости. Типичные величины несмещенной частоты ЯМР $\omega_n/(2\pi)$ в антиферромагнетиках с ионами марганца меняются от 400 до 600 МГц [15, 32]. При $\delta = 0$ и $\omega \gg \omega_n$ сверхтонкая щель равна $\sqrt{2}\eta m$, ее величина для разных соединений марганца меняется в интервале 1–5 ГГц при $T \simeq 1\text{--}2 \text{ К}$ [16–19].

Для полей, больших поля спин-реориентационного перехода, $H > H_{sr}$, и на частотах $\Delta > \omega \gg \omega_n$ для главных ориентаций магнитного поля в тетрагональной плоскости $\mathbf{H} \parallel [100]$ и $\mathbf{H} \parallel [110]$ можно записать

$$\omega^2 = (\gamma H)^2 + 2\eta m \pm \delta^2. \quad (18)$$

Вклад сверхтонкого взаимодействия $2\eta m \propto 1/T$ приводит к смещению линии резонансного поглощения влево для обеих ориентаций поля, что разрешает отмеченное в конце предыдущего раздела противоречие. Эта модель предсказывает, что для одной и той же частоты $H_{res}^{[110]} > H_{res}^{[100]}$, что соответствует эксперименту. Это позволяет численно охарактеризовать наблюдаемую анизотропию поля резонансного поглощения в тетрагональной плоскости (см. рис. 4). Разность квадратов резонансных полей на фиксированной частоте СВЧ не зависит от вклада сверхтонкого взаимодействия:

$$\left(H_{res}^{[110]} \right)^2 - \left(H_{res}^{[100]} \right)^2 = 2\delta^2/\gamma^2 = H_{sr}^2, \quad (19)$$

что позволяет получить независимую оценку для поля спин-реориентационного перехода $H_{sr} \approx (0.41 \pm 0.08) \text{ кЭ}$. Эта оценка заведомо недооценивает поле спин-реориентационного перехода, так как уравнение (19) получено для $T = 0$, в то время как при конечной температуре отклонение поля антиферромагнитного резонанса от значения поля резонансного поглощения в парамагнитной фазе оказывается меньше.

Проведенный анализ позволяет окончательно уточнить значения параметров сверхтонкого взаимодействия и анизотропии в тетрагональной плоскости по всему набору полученных данных. Поле спин-реориентационного перехода и вклад анизотропии в тетрагональной плоскости в меньшую щель могут быть оценены из измерений намагниченности [20, 21], асимметрии линии антиферромагнитного резонанса (рис. 3) и анизотропии поля антиферромагнитного резонанса (рис. 4). Константа сверхтонкого взаимодействия (или несмещенная частота

ЯМР) может быть оценена по температурной зависимости резонансного поля (см. рис. 1 и уравнение (13)), а также из величины щели на зависимостях $f(H)$ (рис. 5). Вычисление этих параметров требует знания величины статической поперечной восприимчивости антиферромагнетика χ_0 , мы используем значение $\chi_0 = 0.26$ ед. СГС/моль, полученное в работе [20] для $\mathbf{H} \parallel [001]$. Определение несмещенной частоты ЯМР из зависимостей $f(H)$ требует использования независимо определенного значения вклада анизотропии в тетрагональной плоскости в щель δ . Результаты этого анализа сведены в табл. 1.

Таблица 1. Определение параметров анизотропии в тетрагональной плоскости (при $T = 1.8\text{--}2\text{ К}$) и сверхтонкого взаимодействия в $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ из различных экспериментальных данных

	Параметры анизотропии	
	$H_{st}, \text{Э}$	$\delta/(2\pi), \text{ГГц}$
Намагниченность [20]	1.2 ± 0.2	3.4 ± 0.6
Намагниченность [21]	0.60 ± 0.1	1.7 ± 0.3
Асимметрия формы линии	0.78 ± 0.07	2.2 ± 0.2
Анизотропия поля на частоте 18 ГГц	0.41 ± 0.08	1.1 ± 0.2
	Параметры сверхтонкого взаимодействия $\omega_n/(2\pi), \text{МГц}$	
Наклон $H^2(1/T)$	540 ± 30	
Щель при $T = 0.45\text{ К}$ для $\delta/(2\pi) = 3\text{ ГГц}$ ($H_{st} = 1.1\text{ кЭ}$)	460 ± 50	
Щель при $T = 0.45\text{ К}$ для $\delta/(2\pi) = 2\text{ ГГц}$ ($H_{st} = 0.71\text{ кЭ}$)	530 ± 50	

Все подходы дают близкие оценки величины параметров анизотропии и сверхтонкого взаимодействия. Значения несмещенной частоты ЯМР оказываются в диапазоне известных значений [15, 32]. Финальная подстройка параметров может быть сделана в сравнении с низкочастотными данными по антиферромагнитному резонансу (см. зависимость $f(H)$ на рис. 8). Смягчение моды антиферромагнитного резонанса в поле спин-реориентационного перехода приводит к пересечению с несмещенной частотой ЯМР, что усиливает эффект расталкивания электронной и ядерной ветвей спектра, что делает поле резонансного поглощения очень чув-

ствительным к балансу между влияниями анизотропии в тетрагональной плоскости и сверхтонкого взаимодействия. Подстройка параметров модели показала, что установка вклада анизотропии в тетрагональной плоскости в меньшую щель, равного $\delta = 2\text{ ГГц}$ ($H_{st} = 0.71\text{ кЭ}$), лучше воспроизводит низкочастотные данные антиферромагнитного резонанса и согласует различные оценки параметров сверхтонкого взаимодействия на значении $\omega_n/(2\pi) \approx 530\text{ МГц}$. Полученные значения обеспечивают наилучшее описание всего набора экспериментальных данных.

Окончательно вычисленные зависимости $f(H)$ для $\mathbf{H} \parallel [100]$ и $\mathbf{H} \parallel [110]$ приведены на рис. 8 в сравнении с низкочастотными данными по антиферромагнитному резонансу. Положение модельных кривых указывает на то, что наблюдаемое на частотах 1.2 и 0.78 ГГц поглощение СВЧ-излучения оказывается нерезонансным и, вероятно, связано с пересечением затянутого крыла линии резонансного поглощения в эксперименте со сканированием по полю на фиксированной частоте.

Величина параметров сверхтонкого взаимодействия также была оценена в работе [21] из температурной зависимости меньшей щели в спектре спиновых волн как $\tilde{A} = 240\text{ кЭ}$. Эта константа связана с несмещенной частотой ЯМР как $\omega_n = \gamma_n \tilde{A} \langle S \rangle$, что дает значение $\omega_n/(2\pi) = 590\text{ МГц}$.

4.3. Происхождение анизотропии для параметра порядка в упорядоченной фазе $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$: диполь-дипольный вклад и вклад других анизотропных взаимодействий

Эксперимент по антиферромагнитному резонансу подтверждает присутствие доминирующей анизотропии типа «легкая плоскость» для антиферромагнитного параметра порядка в $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$. В рамках модели среднего поля (модели подрешеток) [26] щели в спектре спиновых волн могут быть выражены через эффективное поле анизотропии H_A

$$\Delta = \gamma \sqrt{2H_A H_E} = \gamma \sqrt{H_A H_{sat}}, \quad (20)$$

здесь H_E — обменное поле, а $H_{sat} = 2H_E$ — поле насыщения. Отсюда по известным значениям Δ и H_{sat} можно оценить поле анизотропии $H_A \approx 0.85\text{ кЭ}$.

В случае одноосной анизотропии энергия анизотропии в расчете на магнитный ион может быть выписана в виде $U_A = K \cos^2 \Theta$, где Θ — угол между вектором магнитного момента подрешетки и

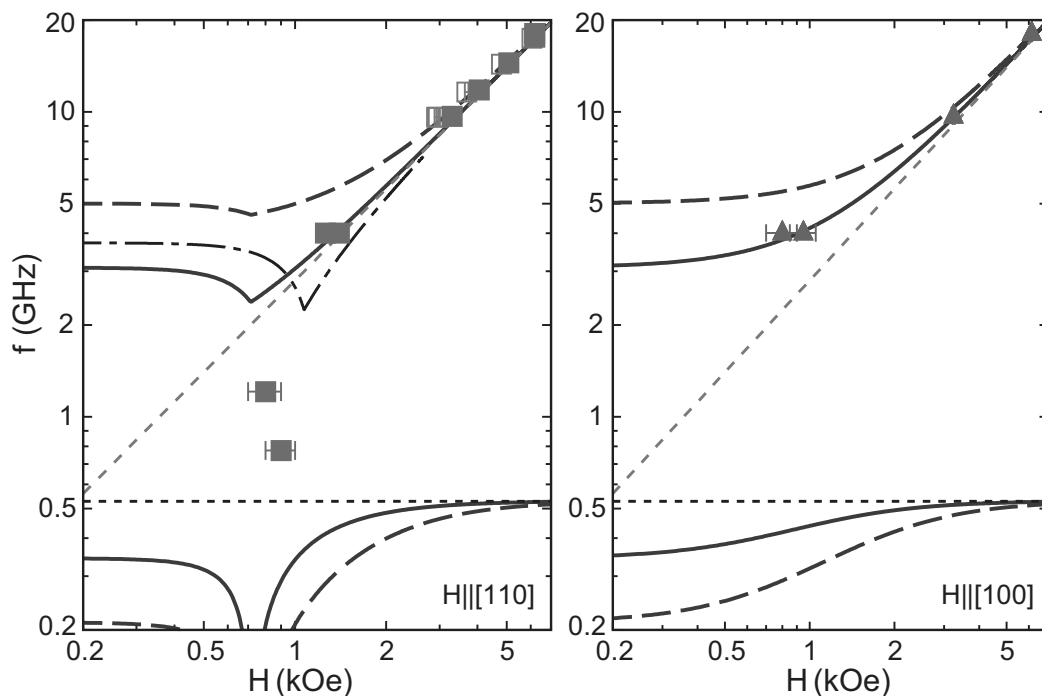


Рис. 8. Низкочастотные ($f < 20$ ГГц) частотно-полевые диаграммы для антиферромагнитного резонанса в $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$. Символы: экспериментальные данные. Закрашенные символы соответствуют $T = 1.75$ К, открытые символы на левой панели — $T = 0.45$ К. Штриховые линии показывают положение парамагнитного резонанса и несмещенную частоту ЯМР $\omega_n/(2\pi)$. Сплошные кривые показывают результаты модельного расчета для значений параметров $\delta = 2$ ГГц и $\omega_n/(2\pi) = 530$ МГц при $T = 1.75$ К. Штриховые кривые — результаты моделирования для $\delta = 2$ ГГц и $\omega_n/(2\pi) = 530$ МГц при $T = 0.45$ К. Штрихпунктирная кривая на левой панели показывает для сравнения результаты моделирования для $\delta = 3$ ГГц, $\omega_n/(2\pi) = 500$ МГц при $T = 1.75$ К

главной осью симметрии. Тогда поле анизотропии $H_A = |K|/\mu$, где μ — магнитный момент на ион.

Легкоплоскостная анизотропия для антиферромагнитного параметра порядка в $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ может быть связана с диполь-дипольным взаимодействием и с эффектами одноионной анизотропии. Дипольная энергия для коллинеарного антиферромагнетика может быть вычислена в классическом приближении непосредственным суммированием. Для квазидвумерных антиферромагнитно-упорядоченных слоев на квадратной решетке, в которых от слоя к слою происходит смена направления спина, а расстояние между слоями меньше расстояния между ионами в слое, минимум дипольной энергии соответствует именно легкоплоскостной анизотропии. Вычисленный для решетки $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ диполь-дипольный вклад в поле анизотропии (в предположении того, что средний магнитный момент на ион равен $4.66\mu_B$ [21]) составляет 0.34 кЭ; это примерно половина от ожидаемого значения. Спин-орбитальное взаимодействие для иона Mn^{2+} в S -состоянии сильно подавлено. Типичное значение константы одноионной анизотропии (в предположении того, что вклад одноионной

анизотропии записан в виде $D_{SI}\hat{S}_z^2$) для иона Mn^{2+} составляет [33] $D_{SI} \simeq 0.6$ ГГц, что добавляет примерно 0.5 кЭ к полю анизотропии, покрывая недостаток.

Диполь-дипольное взаимодействие не дает вклада в анизотропию в тетрагональной плоскости в классическом приближении. Снятие этого вырождения для антиферромагнетиков на кубической решетке за счет флуктуационного механизма «порядок из беспорядка» рассматривалось в работе [34]. Это рассмотрение предсказывает, что стороны куба окажутся легкими осями. Аналогичные рассуждения [35] для тетрагональной симметрии $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ указывают, что направления типа [110] (вдоль кратчайшего расстояния между ионами марганца в плоскости) должны оказаться легкими осями, в то время как эксперимент по нейтронной дифракции [20] и наши результаты опытов по магнитному резонансу говорят о выборе направления типа [100] в качестве легкой оси анизотропии в тетрагональной плоскости. Это означает, что за анизотропию в плоскости отвечают другие анизотропные взаимодействия. В работе [21] предполагается, что анизотропия в тетрагональной плоскости связана с электрической поляризацией мультиферроика.

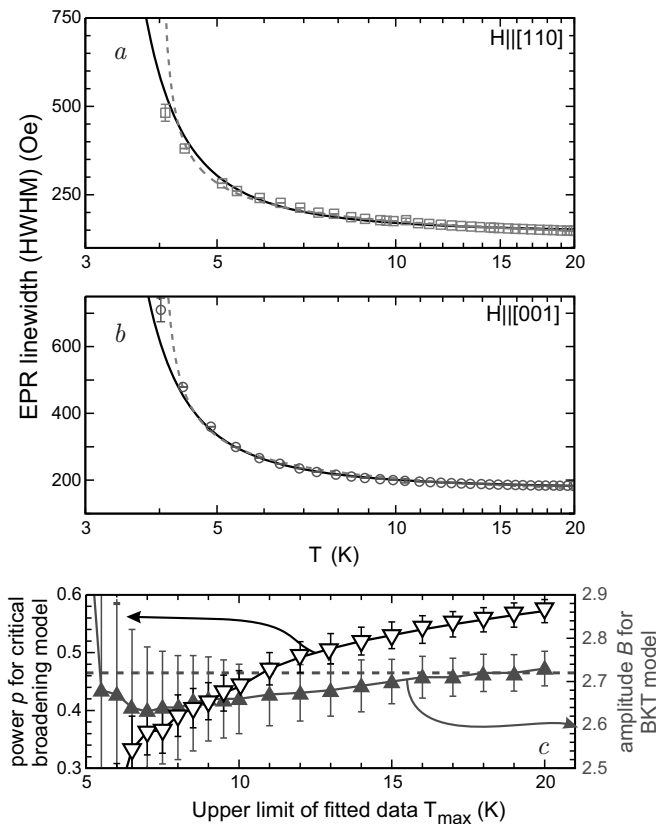


Рис. 9. *a, b*) Температурные зависимости ширины линии магнитного резонанса (символы) и наилучшая подгонка в модели критического уширения (пунктирные кривые) и модели вихрей двумерного XY-магнетика (сплошные кривые) для двух направлений поля. Модельные кривые получены подгонкой данных в интервале температур $[4.1; T_{max}]$ с $T_{max} = 20$ K. *с*) Зависимость некоторых параметров моделей от интервала температур $[4.1; T_{max}]$, используемого для подгонки. Левая ось Y : показатель степени p для модели критического уширения (уравнение (21)) (пустые треугольники). Правая ось Y : амплитуда B для модели вихрей двумерного XY-магнетика с «идеальным» значением параметра $b = \pi/2$ (уравнение (22)) (закрашенные треугольники)

4.4. Уширение линии магнитного резонанса выше T_N : сравнение модели вихрей двумерного XY-магнетика и модели критического уширения

Линия парамагнитного резонанса ($T > T_N$) заметно уширяется при охлаждении ниже 20 K. Критическое уширение линии магнитного резонанса в окрестности температуры перехода встречается достаточно часто, оно может быть эмпирически описано законом

$$\Delta H_{cr} = \Delta H_0 + \frac{A}{(T/T_N - 1)^p}. \quad (21)$$

Таблица 2. Наилучшие параметры для модели критического уширения и модели вихрей двумерного XY-магнетика. Приведенные значения параметров получены подгонкой данных в интервале $[4.1; T_{max}]$ с $T_{max} = 20$ K.

модель	параметр	значение
критическое уширение	$H_0^{[001]}$	$(135 \pm 4) \text{ Э}$
	$H_0^{[110]}$	$(115 \pm 4) \text{ Э}$
	$A^{[001]}$	$(76 \pm 4) \text{ Э}$
	$A^{[110]}$	$(89 \pm 5) \text{ Э}$
	p	0.57 ± 0.02
вихри двумерного XY-магнетика	$H_0^{[001]}$	$(169 \pm 2) \text{ Э}$
	$H_0^{[110]}$	$(140 \pm 2) \text{ Э}$
	B	$(2.72 \pm 0.04) \text{ Э}$

Здесь не зависящая от температуры добавка ΔH_0 описывает вклады в ширину линии магнитного резонанса от других механизмов релаксации. Как добавка ΔH_0 , так и амплитуда A предполагались зависящими от направления приложенного магнитного поля.

Однако, поскольку $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ является квазидвумерным магнетиком с легкоплоскостной анизотропией, то можно ожидать проявления в этом соединении явлений, связанных с переходом Березинского – Костерлица – Таулеса (БКТ). Известно, что топологический переход БКТ превращается в переход в традиционное магнитно-упорядоченное состояние при появлении взаимодействия между двумерными подсистемами. Но выше температуры Нееля свободные вихри, являющиеся топологическими возбуждениями двумерного легкоплоскостного магнетика, вносят дополнительный вклад в спиновую динамику и спиновую релаксацию парамагнитной фазы. Соответствующий вклад в ширину линии магнитного резонанса [36] имеет характерную температурную зависимость:

$$\Delta H_{BKT} = \Delta H_0 + B \exp \left(\frac{3b}{\sqrt{T/T_{BKT} - 1}} \right), \quad (22)$$

здесь коэффициент в показателе экспоненты $b = \pi/2$ для идеального двумерного магнетика с XY-анизотропией (известно, что коэффициент b в реальных квазидвумерных спиновых системах может быть несколько меньше этого «идеального» значения), а T_{BKT} — температура перехода БКТ, связанная с наблюдаемой температурой Нееля как

$$\frac{T_N}{T_{BKT}} - 1 = \frac{4b^2}{[\ln(J/J')]^2}, \quad (23)$$

где J' — межплоскостная обменная константа. Для известных обменных констант $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ и «идеального» значения коэффициента $b = \pi/2$ для температуры перехода БКТ получаем $T_{\text{BKT}} = 2.16$ К. Не зависящая от температуры добавка ΔH_0 также предполагается анизотропной и описывает вклад других механизмов спиновой релаксации, амплитуда B считается изотропной. Уширение такого типа наблюдалось в квазидвумерных магнетиках на квадратной решетке [37], решетке типа «пчелиные соты» [36] и на треугольной решетке [38, 39].

Подгоночные кривые, полученные с использованием уравнений (21) или (22), выглядят качественно похожими, различие между подгонками численное, что затрудняет непредвзятый выбор между этими моделями. Мы использовали данные по ширине линии магнитного резонанса при $\mathbf{H} \parallel [100]$ и $\mathbf{H} \parallel [001]$, полученные на спектрометре X -диапазона (9.40 ГГц) Bruker. Для подгонки использовались данные в интервале температур [4.1 К; T_{max}], где параметр T_{max} менялся от 6 до 20 К (см. рис. 9). Оптимальные значения подгоночных параметров для $T_{\text{max}} = 20$ К приведены в табл. 2. Обе модели достаточно близко следуют экспериментальным данным (рис. 9). Однако при изменении ширины подгоночного интервала оказалось, что для модели критического уширения (21) подгоночные параметры существенно зависят от изменения параметра T_{max} , а для модели вихрей двумерного ХУ-магнетика (связанной с БКТ-переходом) (22) значения подгоночных параметров остаются стабильными (см. рис. 9). Поэтому, описание спиновой релаксации в $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ выше температуры Нееля представляется более оправданным проводить в модели вихрей двумерного ХУ-магнетика. Также необходимо подчеркнуть, что успешное описание уширения линии магнитного резонанса в связанной с переходом Березинского – Костерлица – Таулеса модели вихрей двумерного ХУ-магнетика оказалось возможным с использованием «идеального» значения параметра $b = \pi/2$ и значения температуры перехода БКТ T_{BKT} (23), определенного по известным для $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ обменным константам [20]. Это уменьшает количество подгоночных параметров и дополнительно поддерживает модель вихрей двумерного ХУ-магнетика в описании спиновой релаксации в $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$.

5. ВЫВОДЫ

В работе представлены результаты многочастотного магнитно-резонансного исследования квазидвумерного антиферромагнетика на квадратной ре-

шетке $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ как выше, так и ниже температуры Нееля. Ниже температуры Нееля наблюдается сигнал антиферромагнитного резонанса, его частотно-полевые зависимости демонстрируют присутствие двух щелей в спектре спиновых волн, большая из которых связана с основной анизотропией типа «легкая плоскость», а меньшая — со слабой анизотропией в плоскости. Обнаружено влияние сверхтонкого взаимодействия электронной и ядерной подсистем на спектры антиферромагнитного резонанса, которое сравнимо по величине с влиянием слабой анизотропии в тетрагональной плоскости. Анализ низкотемпературных данных по магнитному резонансу позволил определить параметры взаимодействия в $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$. Уширение линии парамагнитного резонанса выше температуры Нееля может быть описано в модели вихрей двумерного ХУ-магнетика.

Благодарности. Авторы благодарны Е. А. Зверевой (МГУ) за полезные обсуждения вопросов, связанных с влиянием БКТ-перехода на наблюдаемые спектры парамагнитного резонанса, А. В. Андриенко (РНЦ «Курчатовский институт») за обсуждение влияния сверхтонкого взаимодействия на спектры магнитного резонанса в антиферромагнетиках, С. С. Сосину и А. И. Смирнову (ИФП РАН) за многочисленные обсуждения и интерес к работе.

Финансирование. Работа была поддержана Российским научным фондом (грант 22-12-00259).

ЛИТЕРАТУРА

1. L. J. de Jongh and A. R. Miedema, *Experiments on Simple Magnetic Model Systems*, Adv. Phys. **23**, 1 (1974) [reprinted as Adv. Phys. **50**, 947 (2010)].
2. A. Vasiliev, O. Volkova, E. Zvereva, and M. Markina, *Milestones of Low-D Quantum Magnetism*, Quantum Mater. **3**, 18 (2018).
3. D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism Made Simple*, World Scientific Publishing (2006).
4. J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, *Ordering, Metastability and Phase Transitions in Two-Dimensional Systems*, J. Phys. C: Solid State Physics **6**, 1181 (1973).
5. A. Cuccoli, T. Roscilde, V. Tognetti, R. Vaia, and P. Verrucchi, *Quantum Monte Carlo Study of $S=1/2$ Weakly Anisotropic Antiferromagnets on the Square Lattice*, Phys. Rev. B **67**, 104414 (2003).

6. N. A. Fortune, S. T. Hannahs, Y. Yoshida, T. E. Sherrington, T. Ono, H. Tanaka, and Y. Takano, *Cascade of Magnetic-Field-Induced Quantum Phase Transitions in a Spin-1/2 Triangular-Lattice Antiferromagnet*, Phys. Rev. Lett. **102**, 257201 (2009).
7. M. E. Zhitomirsky and H. Tsunetsugu, *Magnon Pairing in Quantum Spin Nematic*, Europhys. Lett. **92**, 37001 (2010).
8. S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Multiferroics: a Magnetic Twist for Ferroelectricity*, Nature Mater. **6**, 13 (2007).
9. W. D. Rattcliff II and J. W. Lynn, *Experimental Methods in the Physical Sciences*, **48**, 291 (2015).
10. А. П. Пятаков, А. К. Звездин, *Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики*, УФН **182**, 593 (2012) [Physics-Uspekhi **55**, 557 (2012)].
11. A. J. Heeger, A. M. Portis, D. T. Teaney, and G. Witt, *Double Resonance and Nuclear Cooling in an Antiferromagnet*, Phys. Rev. Lett. **7**, 307 (1961).
12. P. G. de Gennes, P. A. Pincus, F. Hartmann-Boutron, and J. M. Winter, *Nuclear Magnetic Resonance Modes in Magnetic Material. I. Theory*, Phys. Rev. **129**, 1105 (1963).
13. G. L. Witt and A. M. Portis, *Nuclear Magnetic Resonance Modes in Magnetic Materials. II. Experiment*, Phys. Rev. A **135**, 1616 (1964).
14. А. С. Боровик-Романов, Н. М. Крейнс, Л. А. Прозорова, *Антиферромагнитный резонанс в $MnCO_3$* , ЖЭТФ **45**, 64 (1963)
15. А. В. Андриенко, В. И. Ожогин, В. Л. Сафонов, А. Ю. Якубовский, *Исследования ядерных спиновых волн*, УФН **161**, 1 (1991) [Sov. Phys. Usp. **34**, 843 (1991)].
16. А. В. Андриенко, Л. А. Прозорова, *Особенности спектра антиферромагнитного резонанса в $RbMnCl_3$* , ЖЭТФ **74**, 1527 (1978) [Sov. Phys. JETP **47**, 798 (1978)].
17. А. В. Андриенко, Л. А. Прозорова, *Антиферромагнитный резонанс и параметрическое возбуждение спиновых волн в $CsMnCl_3$* , ЖЭТФ **78**, 2411 (1980) [Sov. Phys. JETP **51**, 1213 (1980)].
18. [И. А. Зализняк, Н. Н. Зорин, С. В. Петров, *Исследование щели в спектре АФМР в квазидвумерном гексагональном антиферромагнетике $CsMnBr_3$* , Письма в ЖЭТФ **64**, 433 (1996) [JETP Letters **64**, 473 (1996)].
19. Л. А. Прозорова, С. С. Сосин, Д. В. Ефремов, С. В. Петров, *Исследование сверхтонкого взаимодействия в антиферромагнетике $CsMnI_3$* , ЖЭТФ **112**, 1 (1997) [JETP **85**, 1035 (1997)].
20. T. Masuda, S. Kitaoka, S. Takamizawa, N. Metoki, K. Kaneko, K. C. Rule, K. Kiefer, H. Manaka, and H. Nojiri, *Instability of Magnons in Two-Dimensional Antiferromagnets at High Magnetic Fields*, Phys. Rev. B **81**, 100402(R) (2010).
21. Sh. Hasegawa, Sh. Hayashida, Sh. Asai, M. Matsura, I. Zaliznyak, and T. Masuda, *Nontrivial Temperature Dependence of Magnetic Anisotropy in Multiferroic $Ba_2MnGe_2O_7$* , Phys. Rev. Res. **3**, L032023 (2021).
22. M. E. Zhitomirsky and A. L. Chernyshev, *Instability of Antiferromagnetic Magnons in Strong Fields*, Phys. Rev. Lett. **82**, 4536 (1999).
23. H. Murakawa, Y. Onose, S. Miyahara, N. Furukawa, and Y. Tokura, *Comprehensive Study of the Ferroelectricity Induced by the Spin-Dependent d-p Hybridization Mechanism in $Ba_2XGe_2O_7$ ($X=Mn, Co, Cu$)*, Phys. Rev. B **85**, 174106 (2012).
24. A. Sazonov, V. Hutanu, M. Meven, G. Roth, R. Georgii, T. Masuda, and Bálint Náfrádi, *Crystal Structure of Magnetoelectric $Ba_2MnGe_2O_7$ at Room and Low Temperatures by Neutron Diffraction*, Inorganic Chemistry **57**, 5089 (2018).
25. Y. Iguchi, Y. Nii, M. Kawano, H. Murakawa, N. Hanasaki, and Y. Onose, *Microwave Nonreciprocity of Magnon Excitations in the Noncentrosymmetric Antiferromagnet $Ba_2MnGe_2O_7$* , Phys. Rev. B **98**, 064416 (2018).
26. А. Г. Гуревич, Г. А. Мелков, *Магнитные колебания и волны*, Физматлит, Москва (1994).
27. T. Nagamiya, K. Yosida, and R. Kubo, *Antiferromagnetism*, Adv. in Phys. **4**, 1 (1955).
28. M. Kolesik and M. Suzuki, *Accurate Estimates of 3D Ising Critical Exponents Using the Coherent-Anomaly Method*, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, **215**, 138 (1995).

29. M. Campostrini, M. Hasenbusch, A. Pelissetto, P. Rossi, and E. Vicari, *Critical Behavior of the Three-Dimensional XY Universality Class*, Phys. Rev. B **63**, 214503 (2001).
30. А. Ф. Андреев, В. И. Марченко, *Симметрия и макроскопическая динамика магнетиков*, УФН **130**, 39 (1980) [Sov. Phys. Usp. **23**, 21 (1980)].
31. О. Г. Удалов, *Спектр ЯМР в неколлинеарном антиферромагнетике $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$* , ЖЭТФ **140**, 561 (2011) [JETP **113**, 490 (2011)].
32. Е. А. Туров, М. П. Петров, *Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках*, Наука, Москва (1969).
33. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1972).
34. L. A. Batalov and A. V. Syromyatnikov, *Breakdown of Long-Wavelength Magnons in Cubic Antiferromagnets with Dipolar Forces at Small Temperature*, Phys. Rev. B **91**, 224432 (2015).
35. А. В. Сыромятников, частное сообщение (2019).
36. M. Heinrich, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, N. Rogado, and R. J. Cava, *Potential Signature of a Kosterlitz-Thouless Transition in $BaNi_2V_2O_8$* , Phys. Rev. Lett. **91**, 137601 (2003).
37. T. Förster, F. A. Garcia, T. Gruner, E. E. Kaul, B. Schmidt, C. Geibel, and J. Sichelschmidt, *Spin fluctuations with two-dimensional XY behavior in a frustrated $S = 1/2$ square-lattice ferromagnet*, Phys. Rev. B **87**, 180401(R) (2013).
38. M. Hemmida, H.-A. Krug von Nidda, and A. Loidl, *Traces of Z_2 -Vortices in $CuCrO_2$, $AgCrO_2$, and $PdCrO_2$* , J. Phys. Soc. Jpn **80**, 053707 (2011).
39. M. Hemmida, H.-A. Krug von Nidda, N. Büttgen, A. Loidl, L. K. Alexander, R. Nath, A. V. Mahajan, R. F. Berger, R. J. Cava, Yogesh Singh, and D. C. Johnston, *Vortex Dynamics and Frustration in Two-Dimensional Triangular Chromium Lattices*, Phys. Rev. B **80**, 054406 (2009).

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$

Д. В. Попов ^а, Р. Г. Батулин ^б, М. А. Черосов ^б, И. В. Яцук ^{а,б}, Т. И. Чупахина ^с,
Ю. А. Деева ^с, И. И. Фазлижанов ^а, Р. М. Еремина ^{а,б*}, Т. Маити ^д

^а Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского
ФИЦ Казанский научный центр Российской академии наук
420029, Казань, Россия

^б Казанский (Приволжский) Федеральный университет
420008, Казань, Россия

^с Институт химии твердого тела Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

^д Департамент материаловедения и инженерии Индийского технологического института Канпур
208016, Канпур, Индия

Поступила в редакцию 8 апреля 2023 г.,
после переработки 28 апреля 2023 г.
Принята к публикации 5 мая 2023 г.

Порошковое соединение типа двойной перовскит $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$ было исследовано с помощью рентгеноструктурного анализа, измерений намагниченности на постоянном и переменном токах и ЭПР. Два перехода в антиферромагнитно-упорядоченные режимы наблюдались в измерениях намагниченности при $T = 4.7\text{ К}$ и 2 К и подтверждались аппроксимацией температурной зависимости ширины линии ЭПР и данными по намагниченности при измерениях на переменном токе. Температурная зависимость магнитной восприимчивости, полученная в режиме ZFC, аппроксимировалась законом Боннера–Фишера для квазиодномерной цепочки. Аппроксимация линейной части обратной температурной зависимости магнитной восприимчивости проводилась законом Кюри–Вейсса. Из полученного значения эффективного магнитного момента $\mu_{eff} = 3.577\mu_B$ соотношение между ионами Cr^{3+} и Cr^{4+} в образце оценивается примерно как $0.8 : 0.2$.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой

DOI: 10.31857/S0044451023100164
EDN: XLRAFC

1. ВВЕДЕНИЕ

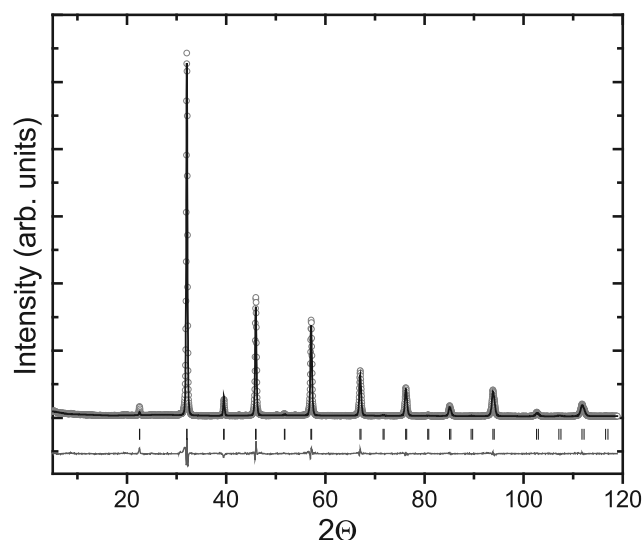
Химическая формула перовскита — AMeO_3 , где А — ион щелочноземельного металла, Ме — ион переходного металла. Ионы в положении Ме имеют октаэдрический кислородный каркас, а ионы кислорода формируют вокруг ионов А гексагональное (кубическое) окружение [1]. Двойные перовскиты $\text{A}_2\text{Me}(1)\text{Me}(2)\text{O}_6$ относятся к типу перовскитов, состоящих из двух указанных выше формул. Основное их отличие от сложных одиночных перовскитов — упорядоченное расположение ионов Ме; например,

ионы $\text{Me}(1)$ и $\text{Me}(2)$ могут образовывать чередующиеся цепочки или плоскости.

Магнитные свойства перовскита существенно зависят от его состава. Перовскит SrCrO_3 имеет переход в антиферромагнитную фазу при $T = 35\text{--}40\text{ К}$ [2], а значение эффективного магнитного момента, полученное из экспериментальных данных, составляет $\mu_{eff} = 8.3\mu_B$ [3], что заметно выше, чем следует из теоретических оценок для Cr^{4+} ($3d^2$, $S = 1$ и $g = 2$) $\mu_{eff} = 2.83\mu_B$. В состав перовскита SrNbO_3 входит тяжелый переходный металл Nb^{5+} с электронной конфигурацией $4d^1$. Соединение SrNbO_3 нестабильно в условиях окружающей среды [4].

В литературе опубликовано несколько статей по изучению двойных перовскитов, в состав которых

* E-mail: REremina@yandex.ru

Рис. 1. Дифрактограмма $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$

входят ионы ниобия и хрома, большинство из которых связано с изучением кристаллических структур. Ранее было установлено, что двойной перовскит $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$ имеет пространственную группу $Fm\bar{3}m$ с $a = 7.89 \text{ \AA}$ [5, 6], и был определен эффективный магнитный момент $\mu_{\text{eff}} = 3.63 \mu_B$ [7]. Однако большая часть предыдущих работ по соединению $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$ была сосредоточена на структуре соединения, измерении намагниченности на переменном токе, и исследования методом ЭПР не проводились.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование магнитных свойств двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$.

2. ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Двойной перовскит $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$ получен пиролизом нитратно-органических смесей соответствующих компонентов. В качестве исходных реагентов использовались $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (нитрат стронция), $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (дихромат аммония), Nb_2O_5 (оксид ниобия). В качестве органического компонента был выбран $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$ (пентанпентаол, ксилит), выбранный в качестве органического компонента, способствует растворению оксида ниобия в щелочной среде и одновременно обеспечивает протекание процесса пиролиза в режиме самовоспламенения раствора.

Стехиометрические количества нитрата стронция и дихромата аммония растворялись в 50 мл дистиллированной воды, подкисленной 5 мл азотной кислоты для стабилизации катионов в растворе. В полученный гомогенный раствор добавлялось стехиометрическое количество оксида ниобия, при постоянном перемешивании раствор нейтрализовался

до pH-7 аммиаком, затем pH раствора медленно доводился до 12.5. После этого при постоянном перемешивании в смесь добавлялась навеска $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$ в соотношении $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$ 1–5 моль. Полученный коллоидный раствор оставлялся на 9–10 ч до созревания. На следующий день добавлялось еще 4–5 г $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$ в качестве органического топлива, и раствор упаривался до инициирования процесса горения. Продукт пиролиза представляет собой черный ультрадисперсный порошок, который прокаливался при температуре 950°C в течение 1.5–2 ч для удаления углеродной примеси. Полученный образец шихтовался, прессовался в таблетки и прокаливался при $1100\text{--}1150^\circ\text{C}$ в течение 8 ч. Общее время синтеза составляло двое суток.

Дифракционный анализ проводился на автоматическом дифрактометре Shimadzu XRD-7000 S с экспозицией 3–5 с на точку. Аппроксимация дифрактограмм проводилась по программе FULLPROF-2018 (см. рис. 1). По данным рентгеноструктурного анализа полученное соединение представляет собой двойной перовскит $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$. Проба однофазная, посторонних примесей не обнаружено. Синтезированное соединение имеет пространственную группу $Pm\bar{3}m$, которая отличается от пространственной группы $Fm\bar{3}m$, полученной для $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$ в [5–7]. Различие в типах решеток приводит к почти двукратному различию кристаллографических параметров: для $Pm\bar{3}m$ и $Fm\bar{3}m$ $a = 3.97 \text{ \AA}$, $a = 7.89 \text{ \AA}$ соответственно.

На приборе PPMS-9 были выполнены измерения температурной зависимости намагниченности в режимах охлаждения без поля (ZFC) и охлаждения в поле (FC) в диапазоне температур 5–300 К и в магнитных полях 500, 1000 и 10000 Э. Результаты измерений представлены на рис. 2.

На спектрометре Bruker ELEXSYS E500-CW проводились измерения спектров ЭПР в X -диапазоне ($\approx 9.4 \text{ ГГц}$) с использованием криостатов He и N_2 в диапазоне температур 5–120 К и 110–340 К и напряженностью магнитного поля от 0 до 1.4 Тл.

3. НАМАГНИЧЕННОСТЬ

Температурные зависимости намагниченности в виде M/H , измеренные в магнитных полях 500, 1000 и 10000 Э, представлены на рис. 2 в диапазоне температур 5–300 К. Обратная магнитная восприимчивость вычислялась как H/M для каждого значения магнитного поля. С помощью закона Кюри – Вейсса обратная магнитная восприимчивость для температур выше 75 К в парамагнитном диапазоне была аппроксимирована выражением

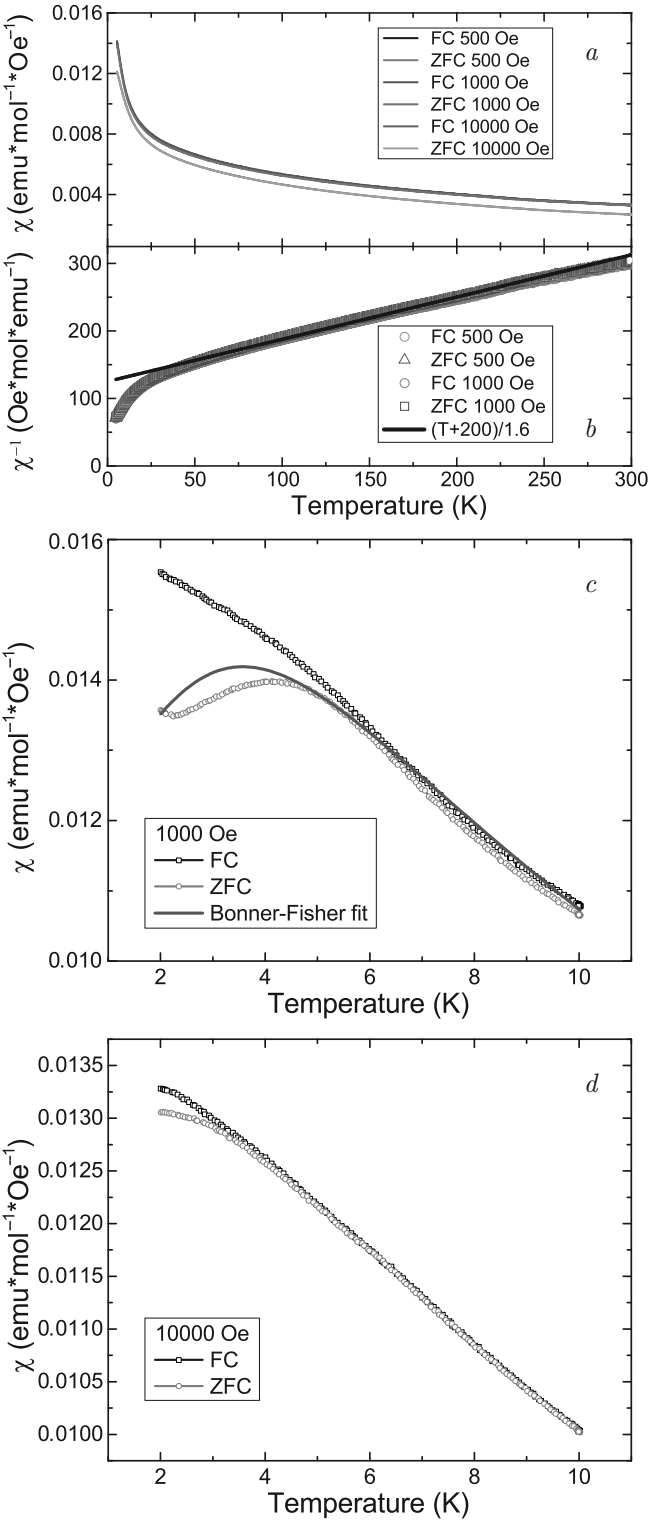


Рис. 2. *a)* Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$, измеренные в магнитных полях 500, 1000 и 10000 Э при 10–300 К. *b)* обратная магнитная восприимчивость в температурном диапазоне 10–300 К. Температурные зависимости магнитной восприимчивости, измеренные в магнитных полях *c)* 1000 Э, *d)* 10000 Э при 2–10 К

Таблица 1. Параметры закона Кюри – Вейсса

Параметры	Значения	Ошибка измерения
$C, \text{K} \cdot \text{emu}/\text{mol}$	1.60	0.01
Θ_{CW}, K	−200	5
μ_{eff}, μ_B	3.577	0.012
$\text{Cr}^{3+} (S = 3/2)$	0.8	0.05
$\text{Cr}^{4+} (S = 1)$	0.2	0.05
J, K	20	2

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_{CW}}, \tag{1}$$

где χ — магнитная восприимчивость, C — постоянная Кюри, Θ_{CW} — температура Кюри–Вейсса [8]. Параметры аппроксимации приведены в табл. 1. Значение Θ_{CW} отрицательно, следовательно в образце преобладают антиферромагнитные взаимодействия между спинами ионов хрома. С использованием постоянной Кюри эффективный магнитный момент рассчитывался по соотношению

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B C}{N_A}}. \tag{2}$$

Полученное значение эффективного магнитного момента $\mu_{eff} = 3.577 \mu_B$ согласуется с величиной $\mu_{eff} = 3.63 \mu_B$ из работы [7] для $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$. В предположении того, что образец содержит ионы хрома только в трехвалентном состоянии, был рассчитан эффективный магнитный момент ($\mu_{eff}^{theor} = 3.87 \mu_B$ для ионов Cr^{3+} с $3d^3$). Теоретическая оценка эффективного магнитного момента не совпадает с экспериментальным значением. Поэтому можно предположить, что в состав образца входят как трехвалентные с $S = 3/2$, так и четырехвалентные с $S = 1$ ионы хрома, соотношение концентраций которых можно использовать как параметр аппроксимации. На основании этого предположения с использованием выражения

$$\mu_{eff}^{theor} = g \sqrt{\sum_i [N_i S_i (S_i + 1)]}, \tag{3}$$

было получено соотношение между концентрацией ионов хрома разной валентности в изучаемом соединении при условии $\mu_{eff}^{theor} = 3.68 \mu_B$. По этим оценкам Cr^{3+} занимает 0.8 ионных позиций, тогда как Cr^{4+} занимает 0.2 ионных позиций. Результаты расчета приведены в табл. 1.

Также характеристики магнитного поведения продемонстрированы на рис. 2*c, d* в диапазоне от 2–10 К, которые были получены в магнитных полях

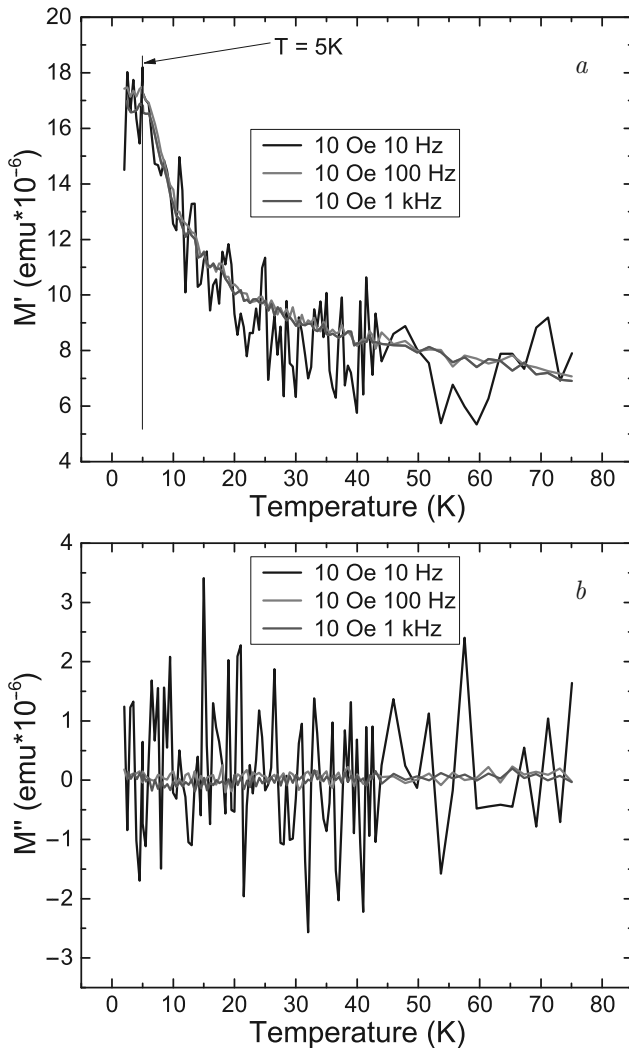


Рис. 3. Температурные зависимости АС намагниченности для $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$

1000 и 10000 Э. Температура, при которой происходит разделение кривых ZFC и FC, зависит от величины приложенного магнитного поля, как показано на рис. 2с,д. Температурные зависимости магнитной восприимчивости, полученные в режимах ZFC и FC, начинают расходиться при температурах 5.5 К и 3 К при измерениях в магнитном поле 1000 и 10000 Э соответственно. Очевидно, магнитное поле разрушает антиферромагнитный порядок в образце и влияет на температуру магнитного фазового перехода. Подобное поведение наблюдалось ранее в людвигитах Cu_2GaBO_5 и Cu_2AlBO_5 [9].

Фазовые переходы в соединении происходят при двух температурах: $T \approx 2.5$ К и $T \approx 5$ К в поле 1000 Э, как показано на рис. 2с. Температурная зависимость магнитной восприимчивости, полученная в режиме ZFC, при низких температурах проходит через максимум для данных, полученных во внеш-

нем магнитном поле 1000 Э, что характерно для низкоразмерного магнетика, как показано на рис. 2с.

Интеграл обменного взаимодействия J_1 для соседних атомов (NN) можно оценить с помощью теории молекулярного поля:

$$\frac{J_1}{k_B} = \frac{\Theta_{CW}}{z(3/2)S(S+1)}, \quad (4)$$

где k_B — константа Больцмана, z и S — число магнитных ионов и спиновое квантовое число соответственно. Подставив температуру Кюри–Вейсса, мы оценили величину обменного интеграла между соседними спинами в плоскости как $J_1 \approx 20$ К.

Ранее магнетизм магнитоэлектрических (спин ионов хрома $S = 3/2$) пироксенов $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$ изучался с помощью расчетов теории функционала плотности, квантового моделирования Монте-Карло, дифракции нейтронов, а также измерений намагниченности в низком и сильном магнитных полях [10], где кристаллическая структура образована цепочками октаэдрических CrO_6 с общими ребрами. В $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ для двух обменных интеграла было получено, что $J_1 \approx 9$ К вдоль структурных цепочек и $J_2 \approx 1$ К между цепочками, которые формируют двумерную анизотропную сотовую решетку, тогда как спиновая модель $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$ состоит из трех различных обменных взаимодействий. Удивительно, но между цепочками действует обменное взаимодействие $J_2 \approx 2.3$ К, превышающее взаимодействие в цепочке $J_1 \approx 1.2$ К примерно в два раза. Дополнительное межслойное обменное взаимодействие делает эту модель трехмерной. На низкоразмерную природу магнитных взаимодействий в изучаемом нами соединении указывает значение параметра фрустрации, равное $|\Theta_{CW}/T_N| = 40$ для $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$.

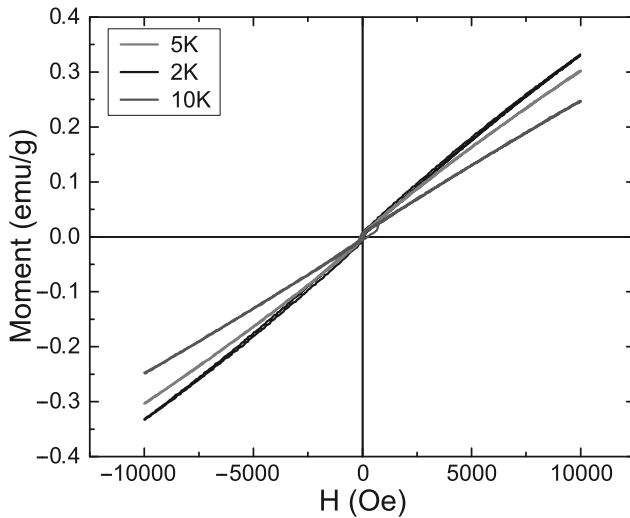
Температурная зависимость магнитной восприимчивости ZFC в диапазоне температур 2–10 К аппроксимировалась моделью Боннера–Фишера [11] на основе данных, полученных в поле 1000 Э:

$$\chi = \frac{C_1}{T[(1+U)/(1-U)]}, \quad (5)$$

$$U = \text{cth}(q) - \frac{1}{q}, \quad (6)$$

$$q = \frac{2JS(S+1)}{k_B T}. \quad (7)$$

Наилучшее приближение экспериментальных данных получено для значений $J/k_B \approx 1$ К и $C_1 \approx 0.18$ К · emu/mol.

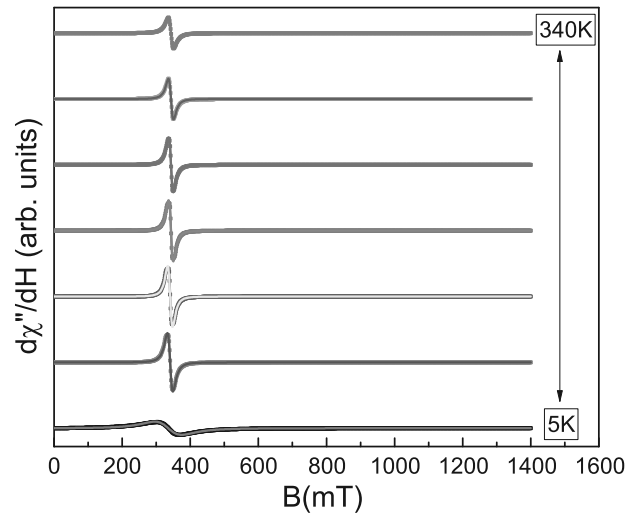
Рис. 4. Изотермы намагниченности для $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$

Для определения характера магнитного фазового перехода были проведены измерения температурной зависимости намагниченности на переменном токе (АС). Измерения АС-намагниченности проводились в диапазоне частот 1–10 кГц и значениях внешнего магнитного поля 2–10 Э, полученные результаты представлены на рис. 3. Как видно на рис. 3, полученные кривые для реальной и мнимой частей магнитной восприимчивости на переменном токе различаются, что позволяет сделать вывод о природе магнитного упорядочения. Поскольку в действительной части измерений намагниченности на переменном токе (рис. 3а) при этой температуре наблюдается максимум, а в мнимой части (рис. 3б) он не виден, мы полагаем, что антиферромагнитные переходы определенно наблюдаются при $T = 4.7 \text{ K}$ и $T = 2 \text{ K}$ [12].

Такой вывод согласуется с поведением изотерм намагниченности. При значениях поля $\pm 1 \text{ Тл}$ измерялась зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля при $T = 2, 5$ и 10 K . Зависимости намагниченности от магнитного поля были линейными во всем температурном и магнитном диапазонах. При указанных температурах петли гистерезиса не наблюдались (рис. 4).

4. МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

В спектре магнитного резонанса в диапазоне температур от 5 до 300 К наблюдается одна линия ЭПР (см. рис. 5). Форма линии ЭПР аппроксимировалась выражением

Рис. 5. Линии ЭПР в $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$ и их аппроксимация

$$\frac{dP}{dH} = \frac{d}{dH} \left(\frac{\Delta H + \alpha(H - H_{res})}{(H - H_{res})^2 + \Delta H^2} + \frac{\Delta H - \alpha(H + H_{res})}{(H + H_{res})^2 + \Delta H^2} \right), \quad (8)$$

где H_{res} — резонансное магнитное поле, ΔH — ширина линии и α — параметр асимметрии линии ЭПР, для фитирования линии ЭПР использовалось значение $\alpha = 0$ для $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$. Экспериментальные линии ЭПР, а также их аппроксимация представлены на рис. 5.

Температурные зависимости интегральной интенсивности, ширины линии и g_{eff} -фактора представлены на рис. 6. g_{eff} -фактор рассчитывался по формуле

$$g_{eff} = \frac{h\nu}{\mu_B H_{res}}, \quad (9)$$

где ν — частота. При понижении температуры вблизи температуры фазового перехода формируется антиферромагнитный ближний порядок. Антиферромагнитные корреляции приводят к уширению линии магнитного резонанса и смещению эффективного g -фактора. Аппроксимация температурной зависимости ширины линии ЭПР может быть использована для оценки размерности антиферромагнитного упорядочения [13].

В этом случае температурную зависимость ширины линии ΔH можно аппроксимировать формулой

$$\Delta H = \Delta H_0 + A \left[\frac{T_N^{ESR}}{T - T_N^{ESR}} \right]^\beta, \quad (10)$$

где ΔH_0 — остаточная ширина линии, A — множитель, T_N^{ESR} — температура фазового перехода, β —

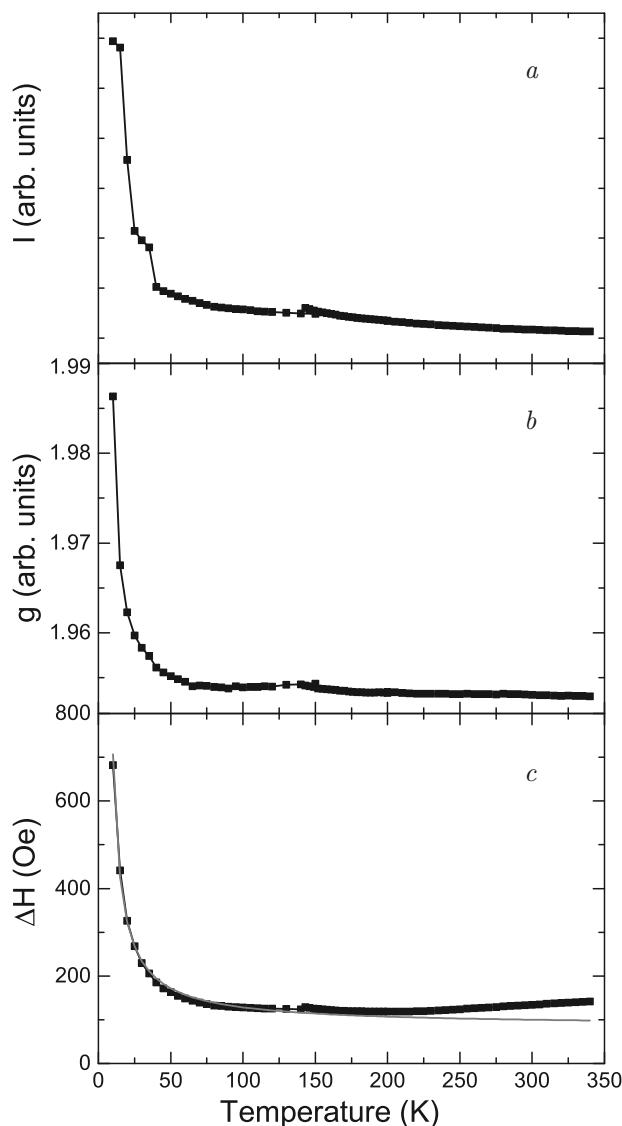


Рис. 6. Температурные зависимости а) интенсивности, б) g -фактора и в) ширины линии ЭПР для $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$. Сплошная линия — аппроксимация по формуле (10)

критический показатель [14]. Наилучшее приближение теоретического описание к экспериментальным значениям получено при следующих значениях параметров: $\Delta H_0 \approx 85$ Э, $A \approx 780$ Э, $T_N^{\text{ESR}} \approx 4.4$ К и $\beta \approx 0.94$. Теоретическое описание зависимости ширины линии от температуры показано на рис. 6. Поэтому мы предполагаем, что фазовый переход при $T_N^{\text{ESR}} = 4.5$ К, установленный ранее при измерениях намагниченности на постоянном и переменном токах, на самом деле является переходом в антиферромагнитную 2D-фазу [15]. Очевидно, что T_N^{ESR} хорошо согласуется с T_N . Для трехмерных антиферромагнетиков в модели Гейзенберга β равно $1/3$. Таким образом, значение $\beta \approx 0.94$, получен-

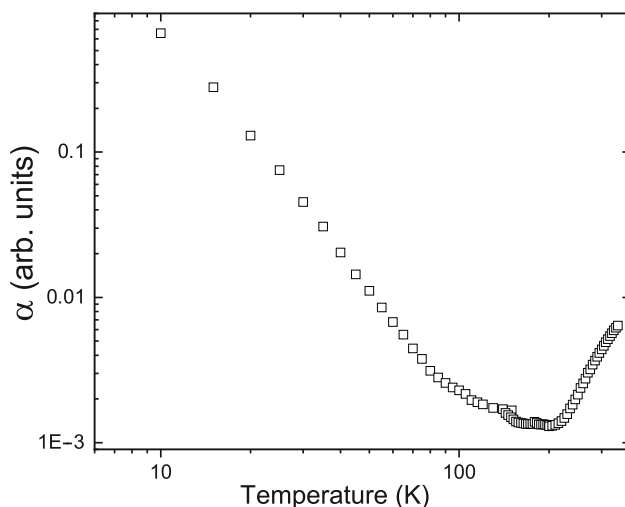


Рис. 7. Температурная зависимость параметра в теории Демишева для $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$

ное для $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$, заметно выше $1/3$, но все же ниже значения, ожидаемого для чистых 2D-антиферромагнетиков $\beta \approx 3/2$, но вполне сопоставимо с β для других родственных квазидвумерных антиферромагнитных соединений [15]. Поскольку антиферромагнитные корреляции дают вклад как в уширение, так и в сдвиг линии, можно оценить универсальный параметр в теории Демишева [16]. Расчеты по теории Демишева проводились по формуле

$$\alpha = \frac{(\Delta H_{\text{res}}/H_{\text{res}})^2}{\Delta g/g}, \quad (11)$$

где ΔH_{res} — разница между шириной линии ЭПР и значением $\Delta H_0 = 100$ Э, Δg — разница между остаточным значением g -фактора и $g = 1.9$ [16]. Полученные результаты представлены на рис. 7 в логарифмическом масштабе. Как видно на рис. 7, вклад в ширину линии ЭПР от различных взаимодействий зависит от диапазона температур. Выше 110 К ширина линии ЭПР начинает увеличиваться при практически неизменном g -факторе. Мы полагаем, что увеличение ширины линии связано с присутствием в решетке ян-теллеровского иона Cr^{4+} .

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перовскит $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$ был синтезирован методом горения растворов прекурсоров в виде поликристаллического порошка. Дифракционный анализ показал, что образец однофазный и не содержит примесей. Измерены температурные зависимости намагниченности соединения $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$ для диапазона температур 5–300 К и магнитных полей 10, 500, 1000 и 10000 Э в двух режимах — охлаждение

в нулевом магнитном поле и охлаждение в магнитном поле. По данным намагниченности перовскит $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$ демонстрировал два фазовых перехода — в антиферромагнитную фазу при $T_N \approx 5\text{ K}$ и в фазу трехмерного антиферромагнитного упорядочения при $T_{Ph} \approx 2\text{ K}$. Наличие фазовых переходов при этих температурах подтверждается данными по температурной зависимости АС-намагниченности. Аппроксимация температурной зависимости магнитной восприимчивости по закону Боннера – Фишера при внешнем магнитном поле $H = 1000\text{ Э}$ показала значение обменного интеграла $J/k_B \approx 1\text{ K}$. Магнитное упорядочение разрушается при наложении внешнего магнитного поля 10000 Э . Эффективный магнитный момент, полученный из экспериментальных данных, равен $\mu_{eff} = 3.577\mu_B$. Из согласования рассчитанного эффективного магнитного момента с экспериментальным значением соотношение ионов Cr^{3+} должно быть

$$\text{Cr}^{3+} : \text{Cr}^{4+} = 0.8 : 0.2.$$

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект 22-42-02014) и проекта DST (DST/INT/RUS/RSF/P-55/2021).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, *Mater. Res. Innovat.* **4**, 3 (2000).
2. L. Ortega-San-Martin, A. J. Williams, J. Rodgers, J. P. Attfield, G. Heymann, and H. Huppertz, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 255701 (2007).
3. J. S. Zhou, C. Q. Jin, Y. W. Long, L. X. Yang, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 046408 (2006).
4. H. Okuma, Y. Katayama, and K. Ueno, arXiv: 2209.09730, 2022.
5. M. Lv, S. Ni, Z. Wang, T. Cao, and X. Xu, *Intern. J. Hydr. Energy* **41**, 1550 (2016).
6. A. A. Selyutin, A. Yu. Shirkin, I. A. Kasatkin, and N. P. Bobrysheva, *Russian J. General Chem.* **85**, 756 (2015).
7. J. H. Choy, S. T. Hong, and K. S. Choi, *J. Chem. Soc., Faraday Transactions* **92**, 1051 (1996).
8. C. Kittel, P. McEuen, and P. McEuen, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, Vol. 9, (1996), p. 105.
9. A. A. Kulbakov, R. Sarkar, O. Janson, S. Dengre, T. Weinhold, E. M. Moshkina, P. Y. Portnichenko, H. Luetkens, F. Yokaichiya, A. S. Sukhanov, R. M. Eremina, Ph. Schlender, A. Schneidewind, H.-H. Klauss, and D. S. Inosov, *Phys. Rev. B* **103**, 024447 (2021).
10. O. Janson, G. Nenert, M. Isobe, Y. Skourski, Y. Ueda, H. Rosner, and A. A. Tsirlin, *Phys. Rev. B* **90**, 214424 (2014).
11. C. Venkatesh, B. Bandyopadhyay, A. Midya, K. Mahalingam, V. Ganesan and P. Mandal, *Phys. Rev. B* **101**(18), 184429 (2020).
12. M. Balanda, *Acta Physica Polonica A* **124**(6), 964–976 (2013).
13. I. Yatsyk, R. Eremina, T. Chupakhina, and Yu. Deeva, *Magn. Reson. Solids* **21**, 22202 (2022).
14. D. V. Popov, I. V. Yatsyk, R. G. Batulin, M. A. Cherosov, I. R. Vakhitov, I. A. Faizrahmanov, R. V. Yusupov, T. I. Chupakhina, Yu. A. Deeva, I. I. Fazlizhanov, T. Maiti, and R. M. Eremina, *Appl. Magn. Res.* **54**, 420 (2023).
15. T. Vasilchikova, A. Vasiliev, M. Evstigneeva, V. Nalbandyan, J. S. Lee, H. J. Koo, and M. H. Whangbo, *Materials* **15**, 2563 (2022).
16. S. V. Demishev, *Doklady Physics* **66**, 187 (2021).

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ЛИНИИ ЭПР ($g \approx 4.3$) В МАГНИТНЫХ НАНОГРАНУЛЯРНЫХ КОМПОЗИТАХ

А. Б. Дровосеков ^{a*}, Н. М. Крейнс ^a, Д. А. Зигануров ^{a,b}, А. В. Ситников ^{c,d},
С. Н. Николаев ^d, В. В. Рыльников ^{d,e}

^a Институт физических проблем им. П. Л. Капицы
Российской академии наук
119334, Москва, Россия

^b Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»
101000, Москва, Россия

^c Воронежский государственный технический университет
394026, Воронеж, Россия

^d Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт»
123182, Москва, Россия

^e Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова
Российской академии наук
141190, Фрязино, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 26 апреля 2023 г.,
после переработки 26 апреля 2023 г.
Принята к публикации 25 мая 2023 г.

Пленки металл-диэлектрических наногранулярных композитов M_xD_{100-x} с различным составом и процентным соотношением металлической и диэлектрической фаз ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{CoFeB}$; $D = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{LiNbO}_3$; $x \approx 15\text{--}70$ ат. %) исследуются методом магнитного резонанса в широком диапазоне частот ($f = 7\text{--}37$ ГГц) и температур ($T = 4.2\text{--}360$ К). Помимо обычного сигнала ферромагнитного резонанса от массива наногранул, экспериментальные спектры пленок содержат дополнительный пик поглощения, который мы связываем с электронным парамагнитным резонансом (ЭПР) ионов Fe и Co, диспергированных в изолирующем пространстве между гранулами. В отличие от традиционного ЭПР ионов Fe и Co в слабо допированных немагнитных матрицах, наблюдаемый пик демонстрирует ряд необычных свойств, которые мы объясняем наличием магнитных взаимодействий между ионами и гранулами.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой

DOI: 10.31857/S0044451023100176
EDN: XLVWAY

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные наночастицы и наногранулярные системы давно являются предметом интенсивных исследований, что обусловлено необычными физическими свойствами этих объектов, а также широкими возможностями практических применений [1–3].

Магнитные металл-диэлектрические наногранулярные композиты (нанокомпозиты) представляют

собой массив ферромагнитных (ФМ) наногранул, беспорядочно расположенных в твердотельной диэлектрической среде (матрице). В наших предыдущих работах [4–8] изучались пленочные нанокompозиты состава M_xD_{100-x} на основе металлического ФМ-сплава $M = \text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ (далее для краткости CoFeB) и диэлектриков $D = \text{Al}_2\text{O}_3$ и LiNbO_3 . Величина x в формуле M_xD_{100-x} отражает номинальное процентное содержание металлической фазы в нанокompозите, существенная часть которой формирует ФМ-наногранулы. Вместе с тем, особенностью исследуемых пленок являлась высокая концентрация парамагнитных (ПМ) ионов Fe и Co, диспергирован-

* E-mail: drovosekov@kapitza.ras.ru

ных в изолирующем пространстве между гранулами CoFeB [9–11]. Было показано, что наличие таких ионов в диэлектрических зазорах между гранулами способствует проявлению необычных электрических, магнитных и магниторезонансных свойств нанокмпозитов, благодаря усилению межгранульного электронного туннелирования и обменного взаимодействия [4–6, 11–15].

В работах [7, 8] пленки нанокмпозитов $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ и $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ ($x \approx 30\text{--}55$ ат. %) исследовались методом магнитного резонанса в широком диапазоне частот ($f = 7\text{--}37$ ГГц) и температур ($T = 4.2\text{--}360$ К). Было обнаружено, что, помимо обычного сигнала ферромагнитного резонанса (ФМР) от ансамбля ФМ-гранул, экспериментальные спектры пленок содержат дополнительный гораздо более слабый пик поглощения. Оказалось, что частотно-полевая зависимость $f(H)$ для этого пика линейна в области высоких частот и характеризуется эффективным g -фактором $g \approx 4.3$ типичным для электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) ионов Fe^{3+} в аморфных твердых телах [16–18]. Отметим, что такой резонанс часто проявляется также при исследовании наночастиц на основе железа в различных средах [19–23]. Однако, в отличие от традиционного ЭПР ионов Fe^{3+} в слабо допированных матрицах, в нашем случае наблюдаемый пик демонстрирует ряд необычных свойств:

- его интенсивность оказывается примерно одинаковой в поперечной и продольной геометриях возбуждения резонанса;
- зависимость $f(H)$ демонстрирует наличие конечной частоты в нулевом поле, которая увеличивается с ростом содержания ФМ-фазы;
- положение пика зависит от ориентации магнитного поля относительно плоскости пленки;
- с понижением температуры пик смещается в сторону слабых полей и уменьшается по интенсивности, исчезая при $T \lesssim 60$ К.

Наногранулярные пленки ранее уже изучались методом магнитного резонанса в целом ряде работ [24–41]. Часто, помимо основной линии ФМР, авторы наблюдали дополнительные пики поглощения, которые связывались либо с неоднородностью образцов [30–32], либо с возбуждением в пленках неоднородных колебаний [33, 34], в частности, спин-волновых и поверхностных мод [35–41]. Наблюдение нескольких пиков резонанса, обусловленных возбуждением неоднородных мод, возможно также в упорядоченных массивах магнитных наночастиц [42–45].

В нашем случае поведение дополнительного пика плохо согласуется с описанными сценариями. Более продуктивным оказывается предположение, что этот пик связан с ЭПР ионов Fe^{3+} ($g \approx 4.3$), диспергированных в изолирующем пространстве между ФМ-гранулами. Как показано в работе [7], частотные и ориентационные зависимости поля резонанса дополнительного пика хорошо описываются с учетом сдвига частоты ЭПР ионов Fe^{3+} из-за диполь-дипольных и обменных взаимодействий с ансамблем ФМ-гранул. Однако предложенная модель не вполне объясняет нестандартные условия возбуждения этого пика и его аномальное поведение в зависимости от температуры [8].

С целью дальнейшего выяснения причин аномального поведения пика ЭПР в настоящей работе предприняты исследования более широкого набора нанокмпозитов различного состава $\text{M}_x\text{D}_{100-x}$. Помимо систем на основе ФМ-сплава CoFeB , изучаются пленки, в которых ФМ-гранулы формируются из чистого железа либо кобальта, а в качестве изолирующей матрицы используются различные диэлектрики $\text{D} = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{LiNbO}_3$. Кроме того, по сравнению с предыдущими работами, существенно расширен исследуемый диапазон концентраций ФМ-фазы нанокмпозитов ($x \approx 15\text{--}70$ ат. %).

2. ОБРАЗЦЫ, ИХ ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ, МЕТОДИКИ

Пленочные нанокмпозиты $\text{M}_x\text{D}_{100-x}$ толщиной около 1–3 мкм синтезированы методом ионно-лучевого распыления на ситалловых подложках с использованием составных мишеней [46–48]. Мишень представляет собой пластину из ФМ-металла Fe, Co либо сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ (CoFeB), на которую крепится ряд прямоугольных полосок оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ или LiNbO_3 . Неравномерное расположение диэлектрических полосок на поверхности мишени позволяет формировать пленку нанокмпозита $\text{M}_x\text{D}_{100-x}$ с плавным контролируемым изменением концентрации x вдоль подложки в широком диапазоне $\Delta x \approx 30\text{--}40$ ат. %. В дальнейшем исследования проводятся на отдельных кусочках выращенной пленки размером 5×5 мм², так что изменение x в пределах одного образца составляет менее 1 ат. %. Содержание металлической фазы в пленках определялось методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Исследовались следующие серии образцов:

$$\begin{aligned} (\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}, & \quad x \approx 15\text{--}56 \text{ ат. \%}; \\ \text{Fe}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}, & \quad x \approx 31\text{--}58 \text{ ат. \%}; \end{aligned}$$

$$(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}, \quad x \approx 20-67 \text{ ат. \%};$$

$$\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{100-x}, \quad x \approx 24-67 \text{ ат. \%};$$

$$(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}, \quad x \approx 30-48 \text{ ат. \%};$$

$$\text{Co}_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}, \quad x \approx 33-41 \text{ ат. \%}.$$

По данным просвечивающей электронной микроскопии полученные композиты представляют собой ансамбль кристаллических ФМ-наногранул, случайным образом расположенных внутри аморфной оксидной матрицы [12, 48–50]. Гранулы, как правило, имеют форму близкую к округлой размером около 2–8 нм в зависимости от состава и концентрации x , однако в случае матрицы LiNbO_3 гранулы имеют тенденцию вытягиваться в направлении роста пленки примерно до 20 нм [13, 14]. При этом для структур $\text{Co}_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ характерно сильнонеоднородное распределение формы и размера гранул по толщине пленки [14].

Порог перколяции нанокompозитов x_p различается для разных составов в пределах $x_p \approx 45-60$ ат. % [12–14, 28, 47, 48]. Несколько ниже этого порога при $x_c < x < x_p$ ($x_p - x_c \approx 5-10$ ат. %) пленки демонстрируют интересную логарифмическую температурную зависимость проводимости [11–14], характерную для гранулярных систем с «сильной туннельной связью» между гранулами [51]. Согласно магнитным данным примерно в этом диапазоне концентраций происходит переход образцов от суперпарамагнитного к ферромагнитному поведению [5, 15, 26–29, 38]. При этом в области низких температур наблюдается резкий рост намагниченности пленок, что объясняется большим количеством магнитных ионов Fe и Co, диспергированных в диэлектрической матрице [9–12].

В настоящей работе образцы нанокompозитов исследуются методом магнитного резонанса в широком диапазоне частот ($f = 7-37$ ГГц) и температур ($T = 4.2-360$ К) с использованием лабораторного спектрометра проходного типа на основе прямоугольного и перестраиваемого цилиндрического резонаторов [7]. Эксперименты проводятся при различных ориентациях внешнего поля $\mathbf{H}$ (до 17 кЭ) относительно плоскости пленки. При этом в случае «касательной» геометрии имеется возможность реализации как поперечного ($\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$), так и продольного ($\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$) возбуждений резонанса высокочастотным полем $\mathbf{h}$ [7].

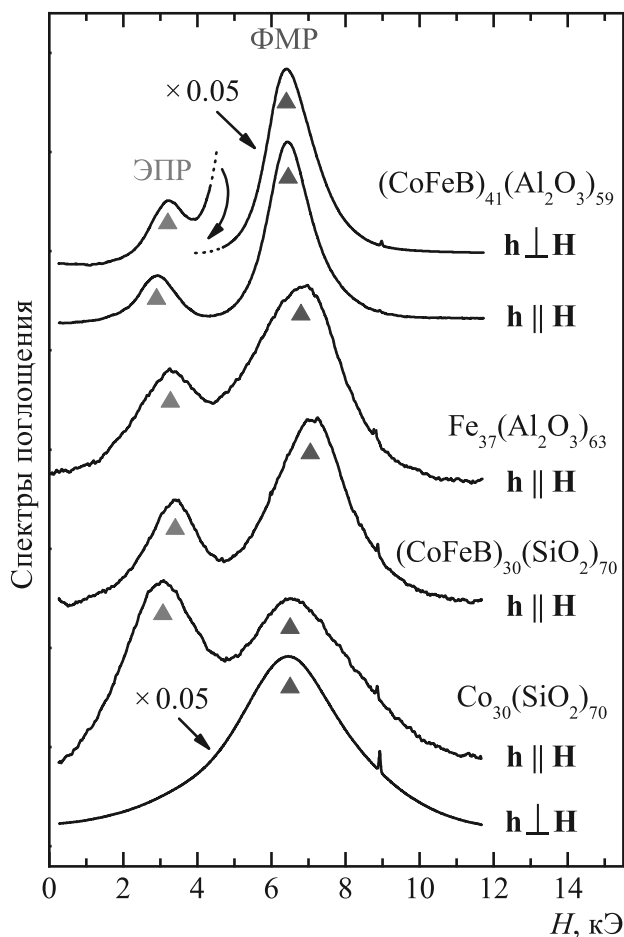


Рис. 1. Спектры пленок нанокompозитов M_xD_{100-x} ($x \approx 30-40$ ат.%) с различным составом металлической и диэлектрической фаз (М и D). Спектры получены в касательном поле на частоте $f \approx 25$ ГГц в поперечной ($\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$) и продольной ($\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$) геометриях возбуждения резонанса ($T = 296$ К)

3. СПЕКТРЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Случай касательного поля (комнатная температура)

Почти для всех образцов, независимо от состава, на качественном уровне наблюдается идентичное поведение спектров магнитного резонанса (рис. 1). В обычной поперечной геометрии возбуждения резонанса ($\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$), как правило, наблюдается один интенсивный пик ФМР. Ширина этого пика заметно различается для разных составов. В случае, когда пик ФМР оказывается достаточно узким, как для системы $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$, в более низких полях удастся разрешить второй, гораздо менее интенсивный пик поглощения, который мы связываем с ЭПР магнитных ионов, диспергированных в

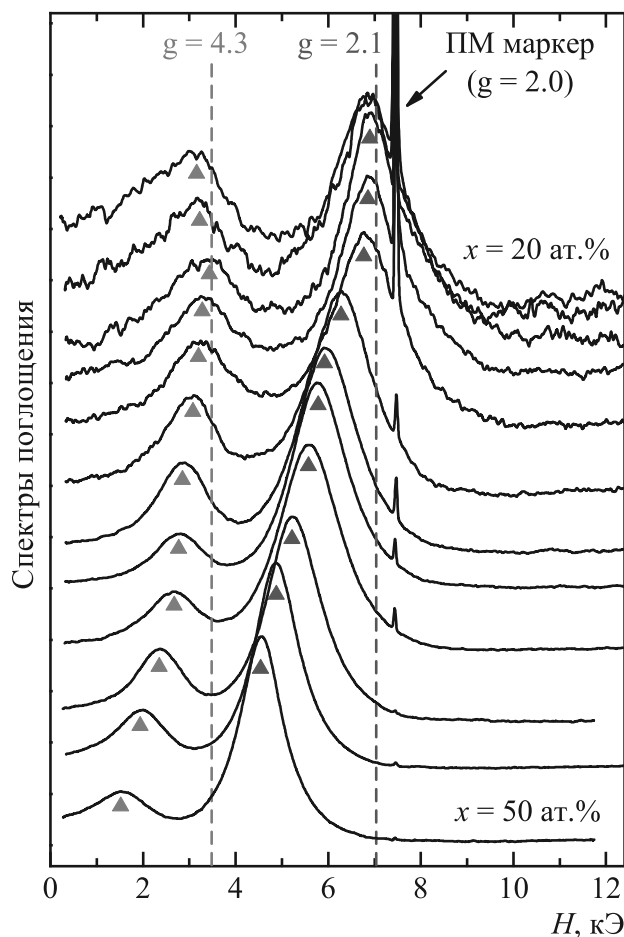


Рис. 2. Спектры пленок $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ с различным содержанием ФМ-фазы x . Спектры получены в касательном поле в продольной геометрии возбуждения резонанса ($\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$) на частоте $f \approx 21$ ГГц ($T = 296$ К). Спектры масштабированы по амплитуде пика ФМР

изолирующей матрице [7]. При изменении геометрии возбуждения резонанса на продольную ($\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$) интенсивность пика ФМР существенно падает, что естественно, однако амплитуда пика ЭПР остается примерно такой же. В результате пик ЭПР гораздо лучше проявляется в геометрии $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$ и воспроизводится почти для всех составов нанокompозитов, за исключением $\text{Co}_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ [7].

Положение и интенсивность пика ЭПР зависит от содержания металлической ФМ-фазы x в пленках. Интересно, что наилучшим образом он проявляется в области концентраций ниже порога перколяции. При приближении к этому порогу интенсивность пика ЭПР падает, и при переходе за порог перколяции он перестает наблюдаться.

Наиболее подробная концентрационная зависимость спектров магнитного резонанса получена для системы $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ (рис. 2). В пределах

низких концентраций, $x < 25$ ат. %, линия ФМР выходит на номинальное положение, соответствующее g -фактору $g \approx 2.1$, который характерен для объемных ФМ-металлов Fe, Co и их сплавов. Этот пик, очевидно, соответствует резонансу от массива слабо взаимодействующих ФМ-наночастиц. Заметим, что вместо термина «ФМР» в этом случае можно использовать также термин «суперпарамагнитный резонанс» [21].

Второй пик при $x < 25$ ат. % выходит на номинальное значение g -фактора $g \approx 4.3$, которое характерно для ЭПР ионов Fe^{3+} в аморфных твердых телах. Заметим, что полученный вид спектров магнитного резонанса нанокompозитов в пределе низких концентраций ФМ-фазы вполне согласуется с результатами других авторов для наночастиц на основе железа в различных средах [19–23]. В нашем случае, однако, наблюдается интересная тенденция, что пик ЭПР ($g \approx 4.3$) лучше проявляется в не совсем обычной продольной геометрии возбуждения резонанса ($\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$).

Отметим еще один не вполне ожидаемый результат, что в нашем случае пик ЭПР ($g \approx 4.3$) наблюдается не только для систем на основе содержащих железо гранул Fe и CoFeB, но и для нанокompозита на основе кобальта $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ (рис. 1). Теория ЭПР предсказывает возможность эффективного g -фактора $g \approx 4.3$ для ионов Co^{2+} в случае октаэдрического поля лигандов [52]. Экспериментально такая линия также иногда наблюдается в некоторых кубических кристаллах или нанокристаллитах с ионами Co [53–55]. Возможно, подобный сценарий реализуется и в нашем случае. Также не исключено, что наблюдаемые линии с $g \approx 4.3$ обусловлены возбуждением «запрещенных» переходов между спиновыми состояниями ПМ-центров с изменением проекции спина $\Delta m_S = \pm 2$. Заметим, что переходы такого типа могут возбуждаться как поперечным, так и продольным переменным магнитным полем [52].

Увеличение концентрации ФМ-фазы в пленках приводит к усилению магнитодипольных взаимодействий в системе и появлению существенных полей размагничивания. В этой ситуации линия ФМР начинает сдвигаться в сторону более слабых полей (рис. 2). При этом аналогичный сдвиг поля резонанса возникает и для пика ЭПР.

На рис. 3 показаны частотно-полевые зависимости $f(H)$ для обоих пиков поглощения в пленках $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$. При низком содержании ФМ-фазы $x < 25$ ат. % эти зависимости близки к линейным с эффективными g -факторами $g \approx 2.1$ и $g \approx 4.3$ для пиков ФМР и ЭПР соответственно. При

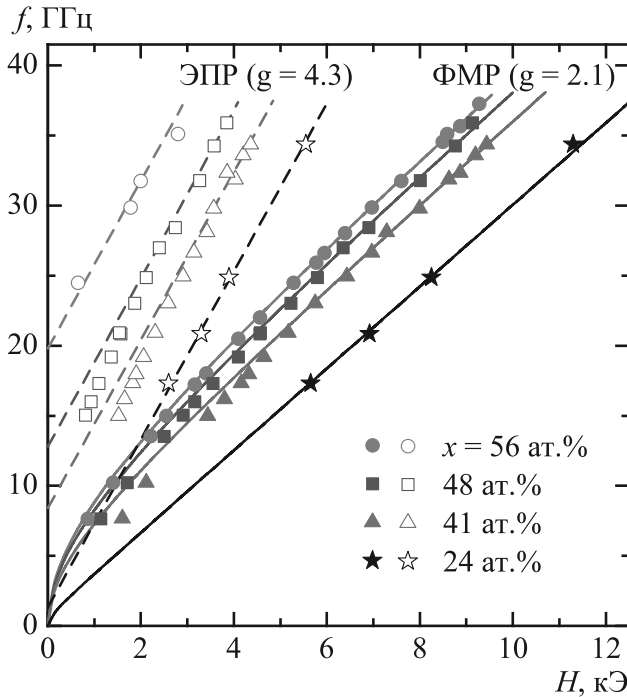


Рис. 3. Частотно-полевые зависимости $f(H)$ для пиков ФМР и ЭПР в пленках $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ с различным содержанием ФМ-фазы x . Магнитное поле ориентировано в плоскости пленки ($T = 296 \text{ K}$). Точки — эксперимент, сплошные линии — формула Киттеля (1), штриховые линии — зависимость (2)

более высоких концентрациях x зависимость $f(H)$ для пика ФМР описывается формулой Киттеля

$$f = \gamma_{\text{FMR}} \sqrt{H(H + 4\pi M)}, \quad (1)$$

где гиромагнитное отношение $\gamma_{\text{FMR}} \approx 2.92 \text{ ГГц/кЭ}$ соответствует g -фактору $g \approx 2.1$, а эффективное поле размагничивания пленки $4\pi M$ увеличивается с ростом x .

Для пика ЭПР зависимость $f(H)$ в области высоких частот описывается линейной функцией

$$f = \gamma(H + \delta H), \quad (2)$$

где гиромагнитное отношение $\gamma \approx 6.0 \text{ ГГц/кЭ}$ соответствует g -фактору $g \approx 4.3$, а сдвиг линии δH увеличивается с ростом x .

Согласно простой модели, предложенной в [7], сдвиг линии δH в формуле (2) возникает из-за взаимодействия ПМ-ионов с ФМ-гранулами и определяется эффективным полем

$$\delta H = JM, \quad (3)$$

которое действует на ПМ-ион со стороны ансамбля ФМ-гранул (M — средняя намагниченность массива ФМ-гранул, J — константа эффективного поля).

В работах [7, 8] это поле связывается с обменным взаимодействием ионов с гранулами. В этом случае безразмерная величина J имеет смысл константы эффективного обменного поля. Как будет показано ниже, возможно альтернативное объяснение возникновения эффективного поля JM диполь-дипольной природы.

3.2. Диаграмма $\delta H - 4\pi M$. Проявление «поля Лоренца»?

Формулы (1)–(3) на качественном уровне объясняют коррелированное смещение линий ФМР и ЭПР в низкие поля при увеличении концентрации x . Действительно, в обоих случаях сдвиг пика поглощения определяется средней намагниченностью пленки M . Величины $4\pi M$ и δH могут быть определены экспериментально по положениям пиков ФМР и ЭПР соответственно. При этом эффективная константа J определяется соотношением $J/4\pi = \delta H/4\pi M$.

Надо отметить, что эффективное поле $4\pi M$ в формуле (1), вообще говоря, может зависеть от формы и анизотропии ФМ-гранул и отличаться от статического значения $4\pi M$ для пленки. Равенство этих величин можно ожидать в случае сферических гранул при отсутствии выделенной оси анизотропии [56, 57]. В нашем случае это условие, по-видимому, выполняется для большинства структур, за исключением нанокомпозитов на основе диэлектрической матрицы LiNbO_3 , где гранулы имеют вытянутую форму в направлении роста пленки [4, 9, 14].

В предположении обменной природы эффективного поля δH можно было бы ожидать, что константа J в формуле (3) должна зависеть от многих факторов: химического состава гранул и диэлектрической матрицы, содержания ФМ-фазы в нанокомпозите, температуры. Однако, как выяснилось, эта константа является достаточно универсальной.

На рис. 4 представлена сводная диаграмма $\delta H - 4\pi M$ для всех исследованных пленок. Видно, что независимо от конкретного состава нанокомпозитов экспериментальные точки ложатся вблизи некоторой универсальной линейной зависимости. Этот универсализм означает, что сдвиг поля ЭПР δH главным образом определяется средней намагниченностью пленки, а потому имеет диполь-дипольное происхождение, как и поле размагничивания $4\pi M$. При этом отношение $\delta H/4\pi M$ составляет приблизительно $1/3$, т. е. $\delta H \approx 4\pi M/3$, и константа J примерно соответствует размагничивающему фактору сферы $J \approx 4\pi/3$.

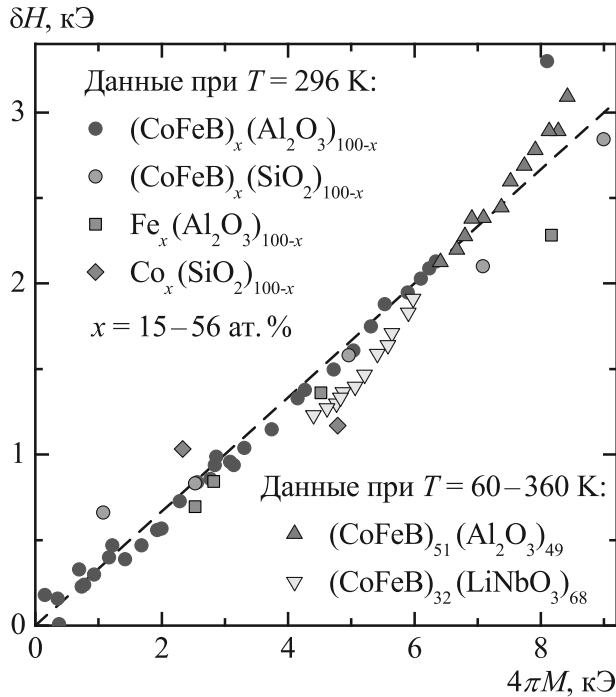


Рис. 4. Сводная диаграмма $\delta H - 4\pi M$ для всех исследованных образцов. Точки — экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, а также в предыдущих работах [7, 8]. Штриховая линия соответствует зависимости $\delta H = 4\pi M/3$

Это наблюдение позволяет предположить, что сдвиг пика ЭПР δH связан с так называемым «полем Лоренца» дипольной природы, которое действует на ПМ-ионы со стороны ансамбля ФМ-гранул. Понятие «поля Лоренца» возникает в задаче о вычислении локальных полей внутри (квази) сплошной среды с учетом ее реальной неоднородности на микроскопическом уровне. Эта концепция больше известна из курсов общей физики в приложении к расчету локальных электрических полей в диэлектрических кристаллах [58, 59], а также при определении локальных магнитных полей в магнитоупорядоченных средах методами ЯМР [60] и мюонной спектроскопии [61]. В приложении к магнетизму наноструктур она иногда обсуждается в теоретических работах [56, 57, 62]. Возможное экспериментальное проявление поля Лоренца в подобных системах рассматривалось в работах [63, 64] при изучении температурной зависимости восприимчивости наногранулярных пленок.

Метод Лоренца вычисления локального поля $\mathbf{H}_{loc}$ в некоторой выделенной точке внутри неоднородной среды предполагает разложение этого поля на несколько составляющих:

$$\mathbf{H}_{loc} = \mathbf{H} + \mathbf{H}_{dem} + \mathbf{H}_L + \sum \mathbf{H}_{dip}. \quad (4)$$

Здесь $\mathbf{H}$ — внешнее магнитное поле, $\mathbf{H}_{dem}$ — поле размагничивания, связанное с формой образца. В нашем случае мы имеем дело с тонкой пленкой, поэтому это слагаемое имеет вид

$$\mathbf{H}_{dem} = -4\pi\mathbf{M}_\perp,$$

где $\mathbf{M}_\perp$ — векторная составляющая намагниченности, перпендикулярная плоскости пленки. Третье слагаемое в (4) $\mathbf{H}_L$ — поле Лоренца, создаваемое воображаемой сферической полостью («сферой Лоренца»), вырезанной в намагниченной среде вокруг выбранной точки. Оно определяется известной формулой

$$\mathbf{H}_L = \frac{4\pi}{3}\mathbf{M}.$$

Наконец, последнее слагаемое представляет собой сумму дипольных полей $\mathbf{H}_{dip}$, создаваемых в выбранной точке магнитными диполями (ФМ-гранулами), расположенными внутри сферы Лоренца.

Частота ЭПР магнитных ионов определяется локальными полями на каждом из них с учетом указанных четырех вкладов: $f = \gamma|\mathbf{H}_{loc}|$. При этом последний вклад в (4) носит случайный характер из-за беспорядочного расположения ФМ-гранул внутри сферы Лоренца. Можно предположить, что усредненное значение этого вклада по всем ПМ-центрам равно нулю. Такое допущение, по-видимому, оправдано в случае изотропного распределения сферических гранул в диэлектрической матрице [59, 65]. В указанной ситуации последний вклад в (4) приводит лишь к уширению результирующей линии ЭПР, а сдвиг пика поглощения определяется только первыми тремя слагаемыми:

$$f = \gamma|\mathbf{H} - 4\pi\mathbf{M}_\perp + 4\pi\mathbf{M}/3|. \quad (5)$$

В случае ориентации магнитного поля в плоскости пленки поле размагничивания не возникает ($\mathbf{M}_\perp = 0$), при этом реализуется ситуация $\mathbf{H} \parallel \mathbf{M}$, и формула (5) преобразуется к виду

$$f = \gamma(H + 4\pi M/3). \quad (6)$$

Таким образом, наличие «поля Лоренца» в гранулярной среде может объяснить сдвиг пика ЭПР $\delta H = 4\pi M/3$. Экспериментально наблюдаемые отклонения от этой величины, которые выражаются на рис. 4 в виде разброса точек относительно теоретической прямой, могут быть вызваны различными причинами: необходимостью более аккуратного учета вклада четвертого слагаемого в формуле (4), несферичностью гранул, наличием дополнительных обменных взаимодействий.

Отметим, что наилучшее согласие с моделью достигается для пленок нанокompозита $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$, для которого характерна близкая к сферической форма гранул малого диаметра 2–4 нм [9, 12]. Пленки данного состава выделяются также наиболее узкими пиками резонанса (рис. 1), что свидетельствует о более высокой степени однородности системы.

Заметим, что наличие беспорядочных магнитодипольных взаимодействий в системе приводит к отклонениям локальных полей на ПМ-центрах от направления внешнего магнитного поля. В этой ситуации ЭПР может возбуждаться не только поперечным, но и продольным высокочастотным полем, что и наблюдается экспериментально.

3.3. Случай отклонения поля из плоскости пленки (комнатная температура)

Согласно формуле (5), в случае отклонения магнитного поля из плоскости пленки на произвольный угол θ_H необходим учет дополнительного вклада в частоту ЭПР, связанного с появлением поля размагничивания $4\pi\mathbf{M}_\perp$. В частности, при нормальной ориентации поля, когда $\mathbf{H} \parallel \mathbf{M} = \mathbf{M}_\perp$, частотно-полевая зависимость принимает вид

$$f = \gamma(H - 8\pi M/3). \quad (7)$$

Таким образом, по сравнению с «касательной» геометрией, пик ЭПР сдвигается в сторону более сильных полей. Этот эффект наблюдается экспериментально (рис. 5). Напомним, что при отклонении поля из плоскости пленки линия ФМР также сдвигается в сильные поля. В нормальном поле положение пика ФМР определяется известной формулой Киттеля:

$$f = \gamma_{FMR}(H - 4\pi M). \quad (8)$$

Как было показано в работе [7], угловая зависимость поля ЭПР $H_{res}(\theta_H)$ может быть рассчитана аналитически в пренебрежении зависимостью намагниченности пленки от магнитного поля. Такое приближение можно считать адекватным для пленок с достаточно высоким содержанием ФМ-фазы в не слишком слабых магнитных полях, когда можно пренебречь эффектами суперпарамагнетизма. В работе [7] было продемонстрировано хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных угловых зависимостей $H_{res}(\theta_H)$.

Покажем, что учет суперпарамагнетизма пленок при наличии поля Лоренца позволяет хорошо описать частотно-полевые зависимости для пика ЭПР в касательной и нормальной геометриях с помощью формул (6), (7).

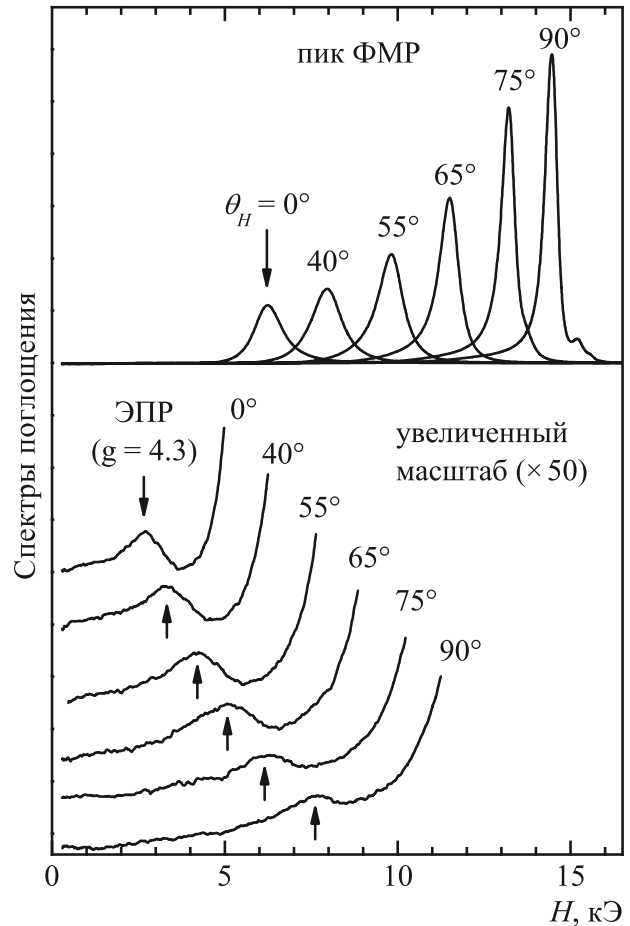


Рис. 5. Спектры магнитного резонанса в нанокompозите $(\text{CoFeB})_{47}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{53}$ при различных ориентациях магнитного поля относительно плоскости пленки (θ_H). Спектры получены при комнатной температуре на частоте $f \approx 25$ ГГц в поперечной геометрии возбуждения резонанса ($\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$)

На рис. 6а изображены экспериментальные зависимости $f(H)$ для пиков ФМР и ЭПР, полученные в двух геометриях для одного из образцов $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$. Штриховые линии соответствуют расчету по формулам Киттеля (1), (8) для пика ФМР и (6), (7) для пика ЭПР в предположении постоянства величины $4\pi M = 4\pi M_S$ («идеальная» ФМ-пленка). Видно, что в этом случае формулы справедливы лишь в области высоких частот (сильных полей). Отклонения в слабых полях объясняются уменьшением величины $4\pi M$ по сравнению с ее значением в насыщении $4\pi M_S$.

На рис. 6б полевые зависимости $4\pi M(H)$ для касательной и нормальной геометрий пересчитаны из экспериментальных данных по ФМР с помощью формул Киттеля (1), (8). В касательной геометрии полученную зависимость $4\pi M(H)$ с достаточ-

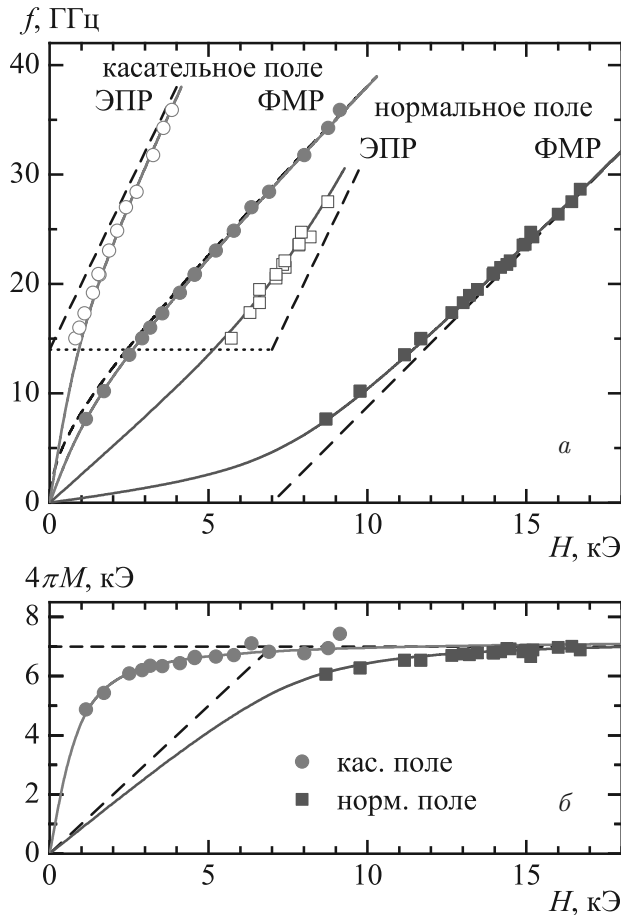


Рис. 6. а) Частотно-полевые зависимости $f(H)$ для пиков ФМР и ЭПР в пленке $(\text{CoFeB})_{48}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{52}$ в касательном и нормальном поле ($T = 296 \text{ K}$). б) Полевые зависимости величины $4\pi M(H)$. Точки — экспериментальные данные, линии — расчет. Штриховые линии соответствуют случаю идеальной ФМ-пленки с $4\pi M = 4\pi M_S$, сплошные линии получены с учетом полевой зависимости $4\pi M$

ной точностью можно описать обычной функцией Ланжевена $L(x)$ для суперпарамагнетиков:

$$4\pi M = 4\pi M_S L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right),$$

где μ — магнитный момент ФМ-гранул, k_B — константа Больцмана (для рассматриваемого нанокompозита $\mu \approx 10^4 \mu_B$ магнетонов Бора). При этом в нормальной геометрии экспериментальная зависимость $4\pi M(H)$ описывается аналогичной формулой с заменой H на «внутреннее» поле $H_{in} = H - 4\pi M$:

$$4\pi M = 4\pi M_S L\left(\frac{\mu(H - 4\pi M)}{k_B T}\right)$$

с теми же параметрами μ и $4\pi M_S$. В данном случае функция $4\pi M(H)$ не выражается в явном виде, но может быть определена параметрически, если рассматривать величину H_{in} как параметр.

С учетом расчетных полевых зависимостей $4\pi M$ в двух геометриях на рис. 6а сплошными линиями построены результирующие зависимости $f(H)$, полученные по формулам Киттеля (1), (8) для пика ФМР и (6), (7) для пика ЭПР. Видно, что учет «поля Лоренца» в формулах (6), (7) обеспечивает близкое к идеальному описание экспериментального поведения пика ЭПР.

3.4. Температурная эволюция спектров

В работе [8] мы исследовали температурную эволюцию спектров магнитного резонанса в пленках нанокompозитов $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ с содержанием ФМ-фазы $x \approx 47\text{--}51 \text{ ат. \%}$ и $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с $x \approx 30\text{--}40 \text{ ат. \%}$. На качественном уровне образцы демонстрировали идентичное поведение. В случае ориентации магнитного поля в плоскости пленки при уменьшении температуры от 360 до 4.2 K линия ФМР монотонно сдвигается в сторону слабых полей, что объясняется увеличением намагниченности пленки и, соответственно, поля размагничивания $4\pi M$. При этом линия ЭПР ($g \approx 4.3$) также сдвигается в слабые поля в согласии с формулой $\delta H \approx JM$, где $J \approx 4\pi/3$ (см. рис. 4).

Необычной особенностью в поведении пика ЭПР оказалось то, что его интенсивность падала с уменьшением температуры, и ниже $T \approx 60 \text{ K}$ он переставал наблюдаться. В настоящей работе установлено, что аналогичное поведение линии ЭПР ($g \approx 4.3$) воспроизводится для пленок $\text{M}_x\text{D}_{100-x}$ различного состава в случае достаточно высокого содержания в них ФМ-фазы $x \gtrsim 30 \text{ ат. \%}$. Наблюдаемое уменьшение интенсивности пика ЭПР с понижением температуры противоречит типичной ситуации для систем, слабо допированных ионами Fe и Co, где ослабление линии ЭПР происходит, наоборот, с ростом температуры [19–22, 53–55].

Оказалось, что для исследуемых нанокompозитов переход к пределу низких концентраций ФМ-фазы $x \lesssim 30 \text{ ат. \%}$ приводит к более традиционному температурному поведению пика ЭПР. На рис. 7 показаны спектры магнитного резонанса при разных температурах для пленки $(\text{CoFeB})_{25}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{75}$ в касательном поле. Как видно на рисунке, при понижении температуры от 296 до 60 K интенсивность пика ЭПР существенно возрастает. Аналогичное, но несколько менее выраженное усиление интенсивности наблюдается и для пика ФМР («суперпарамагнитного» резонанса в другой терминологии). В этом отношении эволюция спектров в диапазоне температур 60–296 K оказывается вполне естественной.

Однако при дальнейшем понижении температуры от 60 до 4.2 К вид спектров существенно меняется. В поперечной геометрии возбуждения резонанса ($\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$) видно, что пик ФМР сильно уширяется и сдвигается в слабые поля. Пик ЭПР, наблюдаемый в продольной геометрии ($\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$), исчезает. В то же время возникает сильное поглощение в окрестности $H = 0$. Маленький пичок, проявляющийся в слабых полях при $T = 4.2$ К, обусловлен ПМ-примесями в ситалловой подложке [8].

Наблюдаемая трансформация спектров в области низких температур, вероятно, связана с уменьшением тепловых флуктуаций в системе ПМ-ионов и ФМ-наногранул и образованием более крупных магнитоупорядоченных кластеров, связанных обменными и магнитодипольными взаимодействиями. Это сопровождается подавлением ЭПР индивидуальных ионов и формированием коллективных мод магнитных колебаний с широким спектром частот из-за сильной неоднородности системы и флуктуаций локальной анизотропии. Такой сценарий объясняет наблюдаемое исчезновение пика ЭПР и сильное уширение пика ФМР в области низких температур.

Далее можно предположить, что с увеличением содержания ФМ-фазы в нанокompозите формирование макроскопических магнитоупорядоченных кластеров начинает происходить при более высоких температурах. Это объясняет расширение температурного интервала, в котором наблюдается «аномальное» поведение пика ЭПР, а также исчезновение этого пика при концентрациях ФМ-фазы выше порога перколяции.

Можно также ожидать, что из-за высокой степени беспорядка низкотемпературное состояние системы приобретает черты спинового (кластерного) стекла. Такое состояние характеризуется большой плотностью локальных минимумов энергии, соответствующих различным магнитным конфигурациям системы. Плотность этих минимумов (квазиравновесных состояний) уменьшается с увеличением магнитного поля, когда система стремится к насыщению. Таким образом, рост поглощения в окрестности $H = 0$, наблюдаемый в низкотемпературных спектрах при $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$, можно связать с возбуждением переходов между различными квазиравновесными состояниями системы.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом магнитного резонанса исследованы пленки металл-диэлектрических наногранулярных композитов M_xD_{100-x} с различным составом

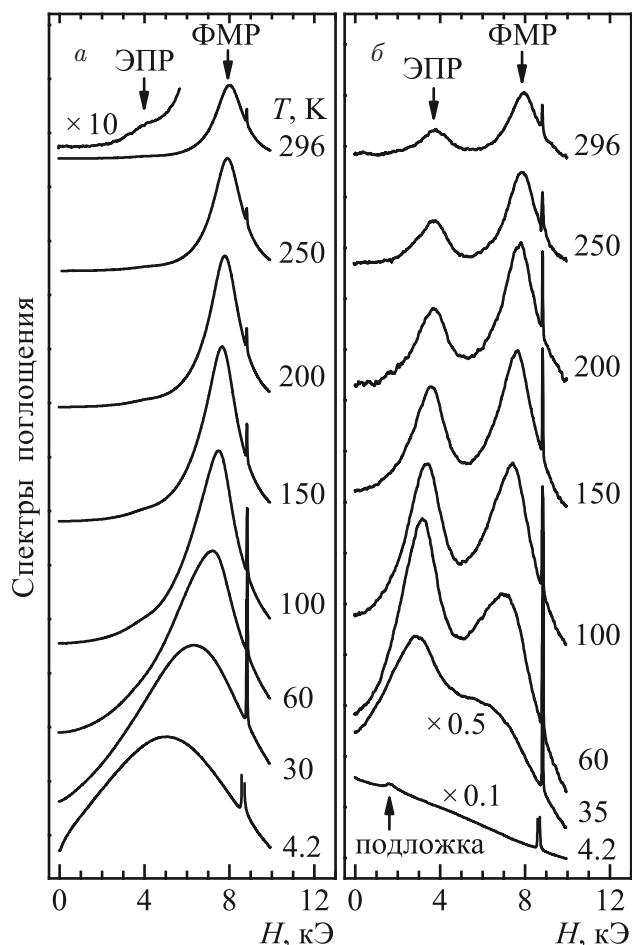


Рис. 7. Спектры пленки $(\text{CoFeB})_{25}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{75}$ при различных температурах $T = 4.2\text{--}296\text{ K}$, полученные в касательном поле на частоте $f \approx 25\text{ ГГц}$ в поперечной (*a*) и продольной (*б*) геометриях возбуждения резонанса. В случае продольной геометрии вертикальный масштаб спектров увеличен в 20 раз по сравнению с поперечной геометрией

($M = \text{Fe, Co, CoFeB}$; $D = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{LiNbO}_3$) и содержанием металлической ФМ-фазы x . Экспериментальные спектры содержат линию ФМР от ансамбля ФМ-гранул, а также дополнительный пик поглощения с эффективным g -фактором $g \approx 4.3$, который мы связываем с резонансом на ПМ-центрах, присутствующих в диэлектрической среде в промежутках между ФМ-гранулами. В качестве таких центров могут выступать ионы Fe^{3+} и Co^{2+} , диспергированные в изолирующей матрице в процессе осаждения пленок.

С увеличением концентрации ФМ-фазы наблюдаемая линия ЭПР демонстрирует дополнительный сдвиг, зависящий от ориентации магнитного поля относительно плоскости пленки. Экспериментально установлена связь этого сдвига с величиной поля

размагничивания пленки $4\pi M$. В случае ориентации поля в плоскости пленки линия ЭПР смещается в слабые поля на величину примерно $4\pi M/3$ относительно своего положения в пределе низких концентраций ФМ-фазы. Напротив, при нормальной ориентации поля пик ЭПР оказывается сдвинут в сильные поля на величину около $8\pi M/3$. Такое поведение можно объяснить полями магнитодипольной природы, действующими на ПМ-центры со стороны ансамбля ФМ-гранул: поля размагничивания $-4\pi M$, которое возникает при нормальном намагничивании пленки, и поля Лоренца $4\pi M/3$, не зависящего от ориентации внешнего поля.

Флуктуации величины и направления локальных дипольных и обменных полей на ПМ-центрах приводят тому, что пик ЭПР проявляется не только в обычной поперечной, но и в продольной геометрии возбуждения резонанса.

Наличие магнитных взаимодействий в системе ПМ-ионов и ФМ-гранул также приводит к своеобразной температурной зависимости амплитуды пика ЭПР. При охлаждении из области высоких температур интенсивность линии ЭПР сначала увеличивается из-за роста восприимчивости ПМ-ионов. Однако при низких температурах ослабление тепловых флуктуаций приводит к формированию макроскопических связанных кластеров из ПМ-ионов и ФМ-гранул. В этой ситуации пик ЭПР от индивидуальных ионов уменьшается вплоть до его полного исчезновения, когда связанное магнитоупорядоченное состояние распространяется на всю пленку.

Таким образом, в настоящей работе мы показали, что ПМ-ионы, диспергированные в изолирующей матрице в металл-диэлектрических наногранулярных композитах, могут выступать в роли индикаторов магнитных взаимодействий, присутствующих в системе. Эти взаимодействия проявляются при исследовании особенностей поведения линии ЭПР диспергированных ионов.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания и при поддержке Российского научного фонда (проект № 22–29–00392).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. L. Dormann and D. Fiorani, *Magnetic Properties of Fine Particles*, Elsevier, Amsterdam (1992).
2. *Magnetic Nanoparticles*, ed. by S. P. Gubin, John Wiley and Sons, Hoboken, NJ (2009).
3. S. Bedanta, A. Barman, W. Kleemann, O. Petravic, and T. Seki, *J. Nanomaterials* **2013**, 952540 (2013).
4. В. В. Рыльников, А. Б. Дровосеков, А. Н. Талденков, С. Н. Николаев, О. Г. Удалов, А. В. Емельянов, А. В. Ситников, К. Ю. Черноглазов, В. А. Демин, О. А. Новодворский, А. С. Веденеев, А. С. Бугаев, *ЖЭТФ* **155**, 127 (2019).
5. A. B. Drovosekov, N. M. Kreines, A. S. Barkalova, S. N. Nikolaev, V. V. Rylkov, and A. V. Sitnikov, *J. Magn. Magn. Mater.* **495**, 165875 (2020).
6. А. Б. Дровосеков, Н. М. Крейнс, А. С. Баркалова, С. Н. Николаев, А. В. Ситников, В. В. Рыльников, *Письма в ЖЭТФ* **112**, 88 (2020).
7. А. Б. Дровосеков, Н. М. Крейнс, О. А. Ковалев, А. В. Ситников, С. Н. Николаев, В. В. Рыльников, *ЖЭТФ* **161**, 853 (2022).
8. А. Б. Дровосеков, Н. М. Крейнс, О. А. Ковалев, А. В. Ситников, С. Н. Николаев, В. В. Рыльников, *ЖЭТФ* **162**, 426 (2022).
9. V. V. Rylkov, A. V. Sitnikov, S. N. Nikolaev, V. A. Demin, A. N. Taldenkov, M. Yu. Presnyakov, A. V. Emelyanov, A. L. Vasiliev, Yu. E. Kalinin, A. S. Bugaev, V. V. Tugushev, and A. B. Granovsky, *J. Magn. Magn. Mater.* **459**, 197 (2018).
10. V. Rylkov, A. Sitnikov, S. Nikolaev, A. Emelyanov, K. Chernoglazov, K. Nikiruy, A. Drovosekov, M. Blinov, E. Fadeev, A. Taldenkov, V. Demin, A. Vedeneev, A. Bugaev, and A. Granovsky, *IEEE Magnet. Lett.* **10**, 2509504 (2019).
11. В. В. Рыльников, А. В. Емельянов, С. Н. Николаев, К. Э. Никируй, А. В. Ситников, Е. А. Фадеев, В. А. Демин, А. Б. Грановский, *ЖЭТФ* **158**, 164 (2020).
12. V. V. Rylkov, S. N. Nikolaev, K. Yu. Chernoglazov, V. A. Demin, A. V. Sitnikov, M. Yu. Presnyakov, A. L. Vasiliev, N. S. Perov, A. S. Vedeneev, Yu. E. Kalinin, V. V. Tugushev, and A. B. Granovsky, *Phys. Rev. B* **95**, 144202 (2017).
13. В. В. Рыльников, С. Н. Николаев, В. А. Демин, А. В. Емельянов, А. В. Ситников, К. Э. Никируй, В. А. Леванов, М. Ю. Пресняков, А. Н. Талденков, А. Л. Васильев, К. Ю. Черноглазов, А. С. Веденеев, Ю. Е. Калинин, А. Б. Грановский, В. В. Тугусhev, А. С. Бугаев, *ЖЭТФ* **153**, 424 (2018).
14. Е. А. Фадеев, М. А. Шахов, Е. Лахдеранта, А. Л. Васильев, А. В. Ситников, В. В. Рыльников, А. Б. Грановский, *ЖЭТФ* **160**, 903 (2021).
15. E. A. Gan'shina, A. Granovsky, D. Shevyakov, A. Sitnikov, E. Lähderanta, and V. Rylkov, *IEEE Magnet. Lett.* **11**, 2500504 (2020).
16. T. Castner, G. S. Newell, W. C. Holton, and C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **32**, 668 (1960).

17. H. H. Wickman, M. P. Klein, and D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* **42**, 2113 (1965).
18. Я. Г. Клява, *ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел*, Зинатне, Рига (1988).
19. Yu. A. Koksharov, D. A. Pankratov, S. P. Gubin, I. D. Kosobudsky, M. Beltran, Y. Khodorkovsky, and A. M. Tishin, *J. Appl. Phys.* **89**, 2293 (2001).
20. A. Jitianu, M. Crisan, A. Meghea, I. Rau, and M. Zaharescu, *J. Mater. Chem.* **12**, 1401 (2002).
21. J. Kliava, I. Edelman, O. Ivanova, R. Ivantsov, E. Petrakovskaja, L. Hennet, D. Thiaudière, and M.-L. Saboungi, *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 451 (2011).
22. I. Edelman, O. Ivanova, R. Ivantsov, D. Velikanov, V. Zablude, Y. Zubavichus, A. Veligzhanin, V. Zaitkovskiy, S. Stepanov, A. Artemenko, J. Curély, and J. Kliava, *J. Appl. Phys.* **112**, 084331 (2012).
23. O. Ivanova, J. Kliava, I. Edelman, R. Ivantsov, and E. Petrakovskaja, *EPJ Web Conf.* **185**, 03011 (2018).
24. S. Tomita, M. Hagiwara, T. Kashiwagi, C. Tsuruta, Y. Matsui, M. Fujii, and S. Hayashi, *J. Appl. Phys.* **95**, 8194 (2004).
25. A. A. Timopheev, I. Bdikin, A. F. Lozenko, O. V. Stognei, A. V. Sitnikov, A. V. Los, and N. A. Sobolev, *J. Appl. Phys.* **111**, 123915 (2012).
26. Ju. Chekrygina, A. Devizenko, Yu. Kalinin, S. Kirov, E. Lebedeva, I. Shipkova, A. Sitnikov, N. Syr'ev, and S. Vyzulin, *Sol. State Phenom.* **215**, 272 (2014).
27. V. E. Buravtsova, V. S. Guschin, Yu. E. Kalinin, S. A. Kirov, E. V. Lebedeva, S. Phonghirun, A. V. Sitnikov, N. E. Syr'ev, and I. T. Trofimenko, *Centr. Eur. J. Phys.* **2**, 566 (2004).
28. Р. С. Исхаков, Е. А. Денисова, С. В. Комогорцев, Л. А. Чеканова, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, *ФТТ* **52**, 2120 (2010).
29. Л. Н. Котов, В. А. Устюгов, В. С. Власов, А. А. Уткин, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, *Известия РАН. Серия физическая* **87**, 441 (2023).
30. Л. Н. Котов, М. П. Ласёк, В. К. Турков, Д. М. Холопов, В. С. Власов, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, *Известия РАН. Серия физическая* **84**, 1255 (2020).
31. N. A. Lesnik, R. Gontarz, G. N. Kakazei, A. F. Kravets, P. E. Wigen, and J. Dubowik, *Phys. Stat. Sol. (a)* **196**, 157 (2003).
32. M. J. M. Pires, J. C. Denardin, E. C. da Silva, M. Knobel, *J. Appl. Phys.* **99**, 063908 (2006).
33. G. N. Kakazei, Yu. G. Pogorelov, M. D. Costa, V. O. Golub, J. B. Sousa, P. P. Freitas, S. Cardoso, and P. E. Wigen, *J. Appl. Phys.* **97**, 10A723 (2005).
34. С. А. Вызулин, Ю. Е. Калинин, Г. Ф. Копытов, Е. В. Лебедева, А. В. Ситников, Н. Е. Сыр'ев, *Известия ВУЗов. Физика* **49**, 47 (2006).
35. W. Wang, Z. Jiang, and Y. Du, *J. Appl. Phys.* **78**, 6679 (1995).
36. A. Butera, J. N. Zhou, and J. A. Barnard, *Phys. Rev. B* **60**, 12270 (1999).
37. J. Gómez, A. Butera, and J. A. Barnard, *Phys. Rev. B* **70**, 054428 (2004).
38. E. A. Denisova, R. S. Iskhakov, S. V. Stolyar, S. V. Komogortsev, L. A. Chekanova, V. K. Maltsev, Yu. E. Kalinin, and A. V. Sitnikov, *Sol. State Phenom.* **168**, 265 (2011).
39. E. Denisova, R. Iskhakov, L. Chekanova, Yu. Kalinin, and A. Sitnikov, *Sol. State Phenom.* **190**, 466 (2012).
40. Е. Н. Каблов, О. Г. Оспенникова, В. П. Пискорский, Д. В. Королев, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, Е. И. Куницына, А. Д. Таланцев, В. Л. Бердинский, Р. Б. Моргунов, *ФТТ* **58**, 1086 (2016).
41. E. A. Denisova, S. V. Komogortsev, R. S. Iskhakov, L. A. Chekanova, A. D. Balaev, Yu. E. Kalinin, and A. V. Sitnikov, *J. Magn. Magn. Mater.* **440**, 221 (2017).
42. O. N. Martyanov, V. F. Yudanov, R. N. Lee, S. A. Nepijko, H. J. Elmers, C. M. Schneider, and G. Schönhense, *Appl. Phys. A* **81**, 679 (2005).
43. O. N. Martyanov, D. A. Balaev, O. V. Pylypenko, L. V. Odnodvoretz, S. V. Chernov, S. A. Nepijko, H. J. Elmers, C. M. Schneider, and G. Schönhense, *J. Supercond. Nov. Magn.* **28**, 3587 (2015).
44. G. N. Kakazei, X. M. Liu, J. Ding, V. O. Golub, O. Y. Salyuk, R. V. Verba, S. A. Bunyaev, and A. O. Adeyeye, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 232402 (2015).
45. N. Neugebauer, A. Fabian, M. T. Elm, D. M. Hofmann, M. Czermer, C. Heiliger, and P. J. Klar, *Phys. Rev. B* **101**, 104409 (2020).
46. A. Granovsky, Yu. Kalinin, A. Sitnikov, and O. Stognei, *Phys. Proced.* **82**, 46 (2016).
47. О. В. Стогней, А. В. Ситников, А. Д. Аль-Малики, *Вестник Воронежского государственного технического университета* **10**, 7 (2014).
48. Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, О. В. Стогней, *Альтернативная энергетика и экология* **54**, 9 (2007).

49. И. М. Трегубов, М. Ю. Смолякова, Д. Н. Клименко, М. А. Каширин, О. В. Стогней, Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия **2**, 37 (2013).
50. E. A. Denisova, S. V. Komogortsev, R. S. Iskhakov, L. A. Chekanova, Yu. E. Kalinin, and A. V. Sitnikov, Acta Phys. Polon. A **134**, 623 (2018).
51. K. B. Efetov and A. Tschersich, Phys. Rev. B **67**, 174205 (2003).
52. А. Абрагам, Б. Блيني, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва (1972).
53. C. Legein, J. Y. Buzaré, and C. Jacoboni, J. Non-Cryst. Solids **161**, 112 (1993).
54. O. Raita, A. Popa, D. Toloman, M. Stan, A. Darabont, and L. Giurgiu, Appl. Magn. Reson. **40**, 245 (2011).
55. A. Mesaros, C. D. Ghitulica, M. Popa, R. Mereu, A. Popa, T. Petrisor, M. Gabor, A. I. Cadis, and B. S. Vasile, Ceramics Intern. **40**, 2835 (2014).
56. J. Dubowik, Phys. Rev. B **54**, 1088 (1996).
57. V. A. Ignatchenko, I. S. Edelman, and D. A. Petrov, Phys. Rev. B **81**, 054419 (2010).
58. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978).
59. И. Е. Тамм, *Основы теории электричества*, Физматлит, Москва (2003).
60. Е. А. Туров, М. П. Петров, *Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках*, Наука, Москва (1969).
61. В. П. Смилга, Ю. М. Белоусов, *Мюонный метод исследования вещества*, Наука, Москва (1991).
62. G. J. Bowden, G. van der Laan, T. Hesjedal, R. J. Hicken, New J. Phys. **21**, 073063 (2019).
63. M. Godinho, J. L. Dormann, M. Noguès, P. Prené, E. Tronc, and J. P. Jolivet, J. Magn. Magn. Mater. **140–144**, 369 (1995).
64. J. L. Dormann and D. Fiorani, J. Magn. Magn. Mater. **140–144**, 415 (1995).
65. N. A. Usov and O. N. Serebryakova, Sci. Rep. **10**, 13677 (2020).

МАГНИТООПТИЧЕСКАЯ КЕРР-СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ

Е. А. Ганьшина^{a,}, В. В. Гаршин^a, Н. Н. Перова^a, И. М. Припеченков^a, А. Н. Юрасов^b,
М. М. Яшин^b, В. В. Рыльков^{c,d}, А. Б. Грановский^{a,d,**}*

^a *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет
119991, Москва, Россия*

^b *МИРЭА – Российский технологический университет
119454, Москва, Россия*

^c *Научный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

^d *Институт теоретической и прикладной электродинамики
Российской академии наук
125412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 7 марта 2023 г.,
после переработки 10 мая 2023 г.
Принята к публикации 10 мая 2023 г.

Магнитооптическая спектроскопия является эффективным методом изучения магнитной микроструктуры однородных и неоднородных магнетиков. Обзор посвящен анализу многочисленных факторов, влияющих на величину и спектральную зависимость магнитооптического сигнала экваториального эффекта Керра наноконпозитов «ферромагнитный металл–диэлектрик» в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Даны примеры влияния на магнитооптический спектр концентрации металла, размера и формы наночастиц, подложки, материала диэлектрика, аморфизации гранул, способа напыления и др. Показаны различия магнитооптических спектров в суперпарамагнитном, суперферромагнитном и ферромагнитном состояниях. Отмечается, что при наличии в наноконпозите фракций с разными полевыми зависимостями намагниченности магнитооптический сигнал не пропорционален суммарной намагниченности. Даны примеры усиления и инверсии знака магнитооптического сигнала в наноконпозитах. Обсуждается возможность описания магнитооптических спектров с помощью методов эффективной среды: метода Бруггемана и симметризованного приближения Максвелла–Гарнетта.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой

DOI: 10.31857/S0044451023100188
EDN: XLZRSE

1. ВВЕДЕНИЕ

Открытие Майклом Фарадеем в 1845 г. взаимодействия света с намагниченным веществом привело впоследствии к открытию множества линейных и нелинейных, прямых и обратных магнитооптических (МО) эффектов как в видимой, так и в инфракрасной, ультрафиолетовой и рентгеновской областях спектра, к широкому применению МО-ме-

тодов в физике и многочисленным применениям в технике [1, 2]. Эта область физики получила название магнитооптики или магнитофотоники. Экваториальный эффект Керра или поперечный эффект Керра (transverse Kerr effect, ТКЕ) является интенсивностным МО-эффектом, он состоит в относительном изменении интенсивности I отраженного света частоты ω при намагничивании образца внешним магнитным полем H :

$$\delta(\omega, H) = \frac{I(\omega, H) - I(\omega, -H)}{2I(\omega, H = 0)}. \quad (1)$$

Поэтому, с одной стороны, измеряя сигнал ТКЕ на определенной длине волны для засвеченного ло-

* E-mail: eagan@mail.ru

** E-mail: granov@magn.ru

кального участка образца, можно судить о его магнитном состоянии, причем на глубине формирования МО-сигнала. С другой стороны, измеряя сигнал ТКЕ в зависимости от длины волны излучения, можно судить о МО-переходах, отражающих электронную, кристаллическую и магнитную структуры данного локального участка образца. Таким образом, измерения спектральных зависимостей ТКЕ при различных значениях приложенного магнитного поля и составляет суть метода МО-спектроскопии. Этот метод хорошо себя зарекомендовал при изучении однородных ферромагнетиков [1–3]. В настоящем обзоре анализируются возможности данного метода применительно к магнитно-неоднородным магнетикам на примере магнитных нанокмполитов «ферромагнитный металл–диэлектрик» (M_xD_{100-x}). Мы ограничимся спектральным диапазоном от 0.5 до 4.0 эВ.

Магнитные нанокмполиты представляют собой ансамбли взаимодействующих однодоменных металлических наночастиц в диэлектрической матрице. Эти системы являются удобными объектами для изучения свойств магнитно-неоднородных систем, взаимодействий в системе магнитных наночастиц, явлений вблизи порога перколяции [4]. Перспективно использование магнитных нанокмполитов в высокочастотных устройствах [5], для создания мемристоров [6], в качестве материала для диэлектрика в туннельном контакте спинового клапана [7].

В зависимости от концентрации однодоменных наночастиц в диэлектрической матрице магнитные нанокмполиты могут быть в суперпарамагнитном состоянии, состоянии типа суперспинглас, суперферромагнитном и ферромагнитном состояниях [8]. Свойства нанокмполитов критическим образом зависят не только от концентрации металла, материалов металла и диэлектрика, но и от размера и формы наночастиц, распределения их по размерам, образования цепочек наночастиц, наличия примесей в диэлектрических зазорах между гранулами, что определяет существенные трудности при интерпретации экспериментальных результатов. МО-спектроскопия позволяет не только идентифицировать перечисленные магнитные состояния, но и получить дополнительную к традиционным методам информацию о многих из указанных факторах.

МО-спектроскопия магнитных нанокмполитов является репрезентативным примером МО-спектроскопии магнитно-неоднородных материалов. При этом наряду с зеркальной компонентой отраженного света возможна и диффузная составляющая. Однако изменение этой компоненты при намагничивании

не является эффектом Керра и чрезвычайно мало, поэтому в обзоре не рассматривается. В магнитно-неоднородной структуре на нано- и микромасштабе возможно формирование сложных магнитных структур (киральных структур, скирмионов, структур с тороидными магнитными моментами и т. д.), которые в принципе могут наблюдаться с помощью МО-микроскопии с использованием ближнеполевой оптики. Однако, поскольку диаметр пятна засветки в МО-спектроскопии заведомо больше нескольких микрометров и, как правило, нескольких миллиметров, намагниченность описывается усредненной на этом масштабе величиной.

2. МЕТОДЫ ЭФФЕКТИВНОЙ СРЕДЫ ДЛЯ ОПИСАНИЯ МАГНИТООПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ

В оптической области спектра МО-свойства определяются диагональными $\varepsilon(\omega)$ и недиагональными $\varepsilon_{xy}(\omega) = -i\gamma(\omega)$ компонентами тензора диэлектрической проницаемости [1, 2]

$$\xi(\omega) = \begin{pmatrix} \varepsilon & -i\gamma & 0 \\ i\gamma & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix}.$$

Здесь магнитное поле направлено вдоль оси z , в линейном приближении по магнитному полю все диагональные компоненты тензора идентичны и не зависят от намагниченности. Нondiagonalные компоненты определяются влиянием спин-орбитального взаимодействия на оптические межзонные и внутризонные переходы и пропорциональны намагниченности $M(H)$. Комплексный параметр γ также называют МО-параметром. Согласно определению ТКЕ [2],

$$\delta = a(\omega, \varphi, \varepsilon_{xx}) \operatorname{Re} \gamma(\omega, M) + b(\omega, \varphi, \varepsilon_{xx}) \operatorname{Im} \gamma(\omega, M), \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} a(\omega, \varphi, \varepsilon_{xx}) &= 2 \frac{A}{A^2 + B^2} \sin 2\varphi, \\ b(\omega, \varphi, \varepsilon_{xx}) &= 2 \frac{B}{A^2 + B^2} \sin 2\varphi \end{aligned} \quad (3)$$

и

$$\begin{aligned} A &= \operatorname{Im} \varepsilon_{xx} (2 \cos^2 \varphi \operatorname{Re} \varepsilon_{xx} - 1), \\ B &= ((\operatorname{Im} \varepsilon_{xx})^2 - (\operatorname{Re} \varepsilon_{xx})^2) \cos^2 \varphi + \\ &\quad + \operatorname{Re} \varepsilon_{xx} - \sin^2 \varphi, \end{aligned} \quad (4)$$

φ — угол падения p -поляризованного света. Рас-

чет $\varepsilon_{xx}(\omega)$ и $\varepsilon_{xy}(\omega)$ из первых принципов для магнитно-неоднородных систем в настоящее время не представляется возможным, поэтому единственным подходом для описания ТКЕ нанокомпозитов является метод эффективной среды (МЭС). Суть МЭС состоит в самосогласованном построении комплексных компонент ε, γ тензора диэлектрической проницаемости композита из комплексных значений $\varepsilon^M, \varepsilon^D, \gamma^M, \gamma^D$ соответствующих составляющих композита металла и диэлектрика. Получаемые при этом соотношения иногда называют формулами смешения. Существует несколько вариантов МЭС, наиболее популярными являются приближение Бруггемана (ПБ) и симметризованное приближение Максвелла – Гарнетта (СМГ) [9–11]. При малой концентрации металла ПБ переходит в СМГ. Последнее не описывает перколяционный переход и поэтому неприменимо для области средних концентраций. Уравнения для расчета эффективных значений $\varepsilon(\omega)$ и $\gamma(\omega)$ нанокомпозита в ПБ имеют следующий вид [11]:

$$f \frac{\varepsilon^M - \varepsilon}{\varepsilon + L^M(\varepsilon^M - \varepsilon)} + (1 - f) \frac{\varepsilon^D - \varepsilon}{\varepsilon + L^D(\varepsilon^D - \varepsilon)} = 0, \quad (5)$$

$$f \frac{\gamma - \gamma^M}{[\varepsilon + L^M(\varepsilon^M - \varepsilon)]^2} + (1 - f) \frac{\gamma}{[\varepsilon + L^D(\varepsilon^D - \varepsilon)]^2} = 0, \quad (6)$$

где f — объемная доля металла, L — форм-фактор гранул (для сферических частиц $L = 1/3$). Однако ПБ описывает просто смешение двух компонент и не учитывает наличия в среде отдельных гранул. СМГ устраняет этот недостаток, но приводит к более сложным формулам [11, 12]. Эффективная среда в СМГ строится из двух типов частиц: гранула металла в окружении диэлектрика и гранула диэлектрика в окружении металла. Эти частицы характеризуются форм-факторами L^M и L^D . Вероятность нахождения таких частиц описывается вероятностной моделью Шенга [13]. Сначала на первом этапе для каждого типа таких составных частиц рассчитывается эффективная диэлектрическая проницаемость в рамках СМГ, а на втором этапе — эффективная диэлектрическая проницаемость композита из таких частиц по схеме ПБ. Как было показано уже в одной из первых работ по магнитооптике нанокомпозитов [11], СМГ дает значительно лучшее описание экспериментально полученных МО-спектров, чем ПБ. Для учета квазиклассического размер-

ного эффекта в работах [12–14] предложено использовать модифицированные выражения для $\varepsilon_r^M, \gamma_r^M$ вместо исходных значений ε^M, γ^M объемных материалов:

$$\varepsilon_r^M = \varepsilon^M + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau_{bulk})} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau_{gr})}, \quad (7)$$

$$\gamma_r^M = \gamma^M + \frac{4\pi\sigma_{xy}^{bulk}/\tau_{bulk}^2}{\omega(\omega + i/\tau_{bulk})^2} - \frac{4\pi\sigma_{xy}^{gr}/\tau_{gr}^2}{\omega(\omega + i/\tau_{gr})^2}, \quad (8)$$

$$\frac{1}{\tau_{gr}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{v_F}{r}, \quad (9)$$

$$\sigma_{xy}^{bulk} = \frac{4\pi M_s R_{bulk}}{\rho_{bulk}^2}, \quad \sigma_{xy}^{gr} = \frac{4\pi M_s R_{gr}}{\rho_{gr}^2}, \quad (10)$$

$$R_{gr} = R_{bulk} + 0.2 R_{surf} \frac{l}{r} \left(1 + \frac{l}{r}\right), \quad (11)$$

$$\rho_{gr} = \rho_{bulk} \left(1 + \frac{l}{r}\right). \quad (12)$$

Здесь ω_p — плазменная частота, r — средний размер гранул, l — длина свободного пробега, v_F — фермиевская скорость, M_s — намагниченность насыщения, индексы «*bulk*» и «*gr*» означают, что соответствующие значения недиагональной (холловской) проводимости σ_{xy} , удельного сопротивления ρ , времени релаксации τ , коэффициента R аномального эффекта Холла (АЭХ) характерны для объемного металла и гранул из того же металла соответственно. Через R_{surf} обозначен коэффициент АЭХ поверхностного слоя гранулы [14], который может значительно отличаться от соответствующего значения для гранулы. Эти выражения основаны на модели Друде для оптической и МО-проводимости и теории АЭХ в условиях размерного эффекта. Они учитывают отражение электронов проводимости от поверхности гранул. Эти размерные эффекты существенны для ИК-области спектра, когда основную роль играют внутризонные оптические переходы. Недавно было предложено учесть в этих выражениях и то, что усиленное спин-орбитальное взаимодействие на поверхности гранул может изменить и межзонные переходы. Для этого следует рассмотреть модель ядро–оболочка, в которой тонкий поверхностный слой ферромагнетика обладает недиагональной диэлектрической проницаемостью $\gamma^M R_{surf}/R_{bulk}$. Такой подход для учета квазиклассического размерного эффекта является приближенным, так как не учитывается ни форма гранул, ни характер отражения электронов от поверхности гранул.

Здесь надо отметить ряд принципиальных трудностей применения МЭС для описания МО-спектров. Во-первых, все выражения МЭС получены в квазистатическом приближении и поэтому

не включают флуктуационных эффектов. Значит, МЭС не может дать количественного описания явлений вблизи порога перколяции. Примером этого является гигантский АЭХ в нанокмполитах вблизи порога перколяции [15, 16]. Во-вторых, в МЭС не включено туннелирование между гранулами, что также важно вблизи порога перколяции. В-третьих, недавно выяснено [17], что порог перколяции по проводимости отнюдь не совпадает ни с порогом возникновения дальнего магнитного порядка (магнитная перколяция), ни с порогом перехода металл–диэлектрик. Хотя эти три значения критических концентраций близки друг к другу, но их различия существенны для МО-спектров, что нельзя учесть в МЭС, где есть только один порог перколяции по проводимости. В четвертых, наличие магнитных и немагнитных атомов или ионов в межгранульных зазорах также нельзя учесть в МЭС. Эти ограничения приводят к тому, что описание МО-спектров в рамках МЭС носит полуквантитативный характер только вдали от порога перколяции и исключительно качественный характер в непосредственной окрестности порога перколяции. Кроме этого не удастся описать МО-спектры при изменении состава с одним и тем же набором параметров ϵ^M , ϵ^D , γ^M , γ^D , измеренных для компонент нанокмполита, форм-факторов L и значения R_{surf}/R_{bulk} , так как все эти значения могут зависеть от состава. Особенно это существенно, когда с изменением концентрационного состава первоначально аморфные гранулы кристаллизуются.

В следующих разделах обзора даны примеры описания МО-спектров с помощью разработанных методов ПБ и СМГ.

3. ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТООПТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА НАНОКОМПОЗИТОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО СОСТАВА

3.1. Образцы и методика измерений

Нанокмполиты M_xD_{100-x} в виде пленок получены методом ионно-лучевого распыления с использованием составных мишеней. Мишени изготавливались из литых пластин Co или из ферромагнитных сплавов $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$, $Co_{84}Nb_{14}Ta_2$, $Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}$ (далее для краткости $CoFeB$, $CoNbTa$, $CoFeZr$), к которым добавлялись или оксиды (Al_2O_3 , $LiNbO_3$, SiO_2), или фториды (MgF_2), или углерод. В качестве подложек использовались ситалл, SiO_2 , стекло. Подчеркнем, что ниже при указании состава пленок приведены исходный со-

став мишеней и концентрация металла x в атомных процентах. Толщина пленок заведомо превышала глубину формирования МО-сигнала. Разработанная методика [4, 6, 17] позволяет в одном цикле получать пленки широкого концентрационного состава. Детали изготовления пленок и их структурной аттестации подробно описаны в работах [4, 6, 17]. Как правило, гранулы имеют близкую к сферической или эллипсоидальную форму, их размер при малых концентрациях металла и вплоть до порога перколяции составляет 2–4 нм, а затем увеличивается с ростом доли металла до 5–7 нм.

Исследование магнитных свойств выполнено на вибрационных магнитометрах VSM 7407 Lake Shore и PPMS Quantum Design MPMS-XL7 при 4.2–300 К в магнитных полях до 16 кЭ.

МО-исследования проводились при комнатной температуре в спектральном диапазоне 0.5–4.0 эВ в магнитном поле до 3.0 кЭ. Использовался p -поляризованный свет при угле падения 69.5° . Для каждой концентрации измерялись спектральная зависимость в максимальном магнитном поле, температурные и полевые зависимости МО-сигнала для ряда выбранных длин волн. Измерения выполнены динамическим методом, при котором параметр ТКЕ есть относительное изменение интенсивности отраженного света при намагничивании образца переменным магнитным полем частотой 40 Гц.

3.2. Общие закономерности

Как следует из выражения (2), МО-сигнал зависит как от диагональных, так и от недиагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости, т. е. от оптических свойств и МО-параметра. При изменении угла падения света на 2° ТКЕ может изменить не только величину, но и знак [11], тогда как МО-параметр не зависит от угла падения света. Это свидетельствует о сильной зависимости МО-спектра от оптических свойств. Именно с этим и связан выбор угла падения вблизи угла Брюстера, что усиливает взаимодействие света с образцом. Особенно значительны изменения оптических свойств вблизи перехода металл–диэлектрик в ближней ИК-области спектра, где важна роль поглощения света на электронах проводимости. Поэтому МО-спектр нанокмполита трансформируется при уменьшении концентрации металла, и ТКЕ меняет знак в ближней ИК-области спектра, как это показано на примере нанокмполитов $(CoFeB)_x(SiO_2)_{100-x}$ (рис. 1а) и $(CoFeZr)_x(Al_2O_3)_{100-x}$ (рис. 2). Это справедливо для всех исследованных нанокмполитов, где металлические гранулы диспергированы в диэлектри-

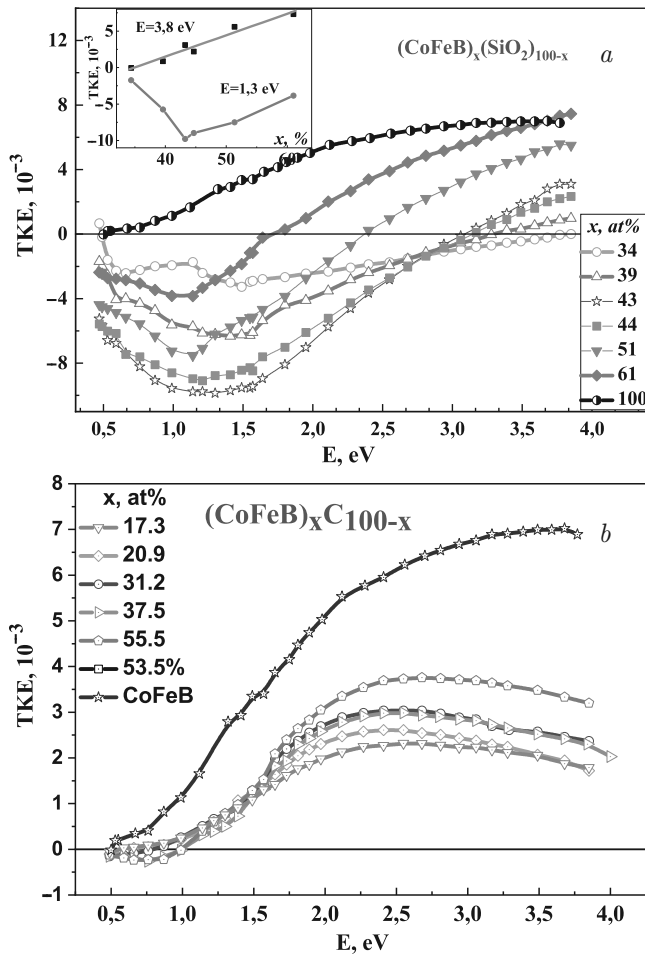


Рис. 1. (В цвете онлайн) Спектральные зависимости ТКЕ нанокompозитов: *a* — $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ в максимальном магнитном поле 3.0 кЭ, на вставке показаны концентрационные зависимости ТКЕ в видимой и ИК-областях спектра, данные взяты из [11], *b* — $(\text{CoFeB})_x\text{C}_{100-x}$. Данные взяты из работы [18]

ческой матрице. Эти общие закономерности воспроизводятся моделированием спектров в рамках СМГ (рис. 2). Однако в случае нанокompозитов, где второй компонентой является углерод (рис. 1*b*), в силу высокой проводимости углерода и образования различных фаз, содержащих углерод, например Co_3C , Co_2C , Fe_3C , V_4C и др., переход металл-диэлектрик не происходит, профиль спектра ТКЕ меняется незначительно и нет смены знака [18].

В области экстремума ТКЕ, т.е. в окрестности 1.2–1.3 эВ, в случае $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ (рис. 1*a*), амплитуда отрицательного сигнала нанокompозитов с $x = 43$ ат. % в несколько раз превышает амплитуду положительного сигнала при той же длине волны объемного ферромагнетика CoFeB ($x = 100$ ат. %). Таким образом, имеют место инверсия знака ТКЕ и оптическое усиление. Кроме этого, по concentra-

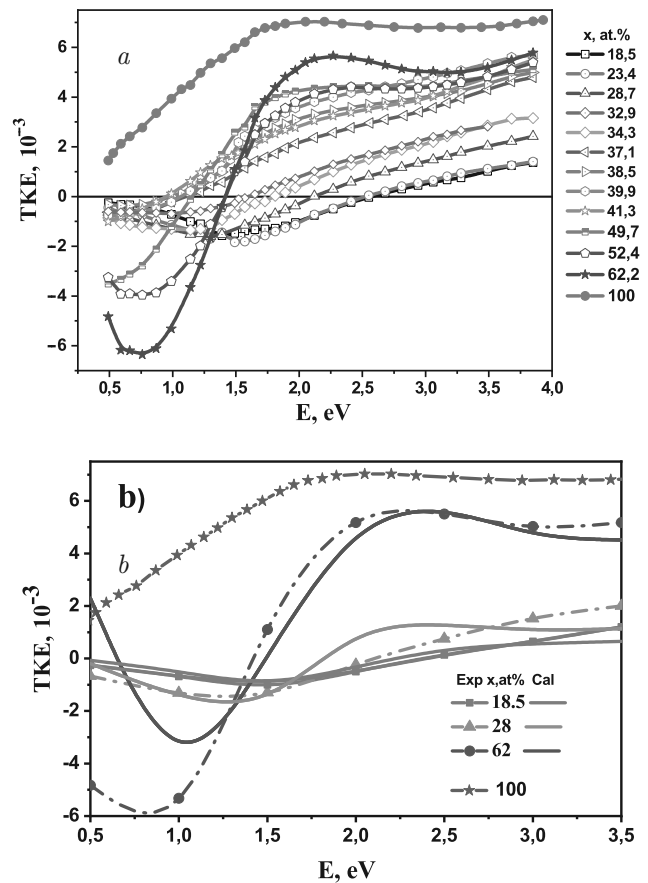


Рис. 2. (В цвете онлайн) Спектральные зависимости ТКЕ нанокompозитов $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$: *a* — экспериментальные зависимости для разных концентраций; *b* — сравнение экспериментальных данных (точки) и результатов моделирования в рамках СМГ (сплошные линии). Параметры расчета: при $x = 18.5$ ат. % — $R_{\text{surf}}/R_{\text{bulk}} = -10$, $L^{\text{M}} = 0.49$, $L^{\text{D}} = 0.33$; при $x = 28$ ат. % — $R_{\text{surf}}/R_{\text{bulk}} = -6$, $L^{\text{M}} = 0.44$, $L^{\text{D}} = 0.33$; при $x = 62$ ат. % — $R_{\text{surf}}/R_{\text{bulk}} = -10$, $L^{\text{M}} = 0.49$, $L^{\text{D}} = 0.33$. Данные взяты из [12]

ции, при которой достигается экстремум ТКЕ, можно судить о пороге перколяции x_{per} , т.е. о переходе металл-диэлектрик (см. вставку на рис. 1*a*). Для нанокompозитов аморфный металл-диэлектрик значение концентрации x , при которой наблюдался экстремум ТКЕ, хорошо коррелировало с величиной x_{per} , определенной из транспортных свойств [11].

3.3. От суперпарамагнитного к суперферромагнитному и ферромагнитному состоянию

Для однородных ферромагнетиков полевая зависимость $\text{TKE}(H)$ пропорциональна полевой зависимости намагниченности вследствие линейной зависимости МО-параметра от намагниченности. Од-

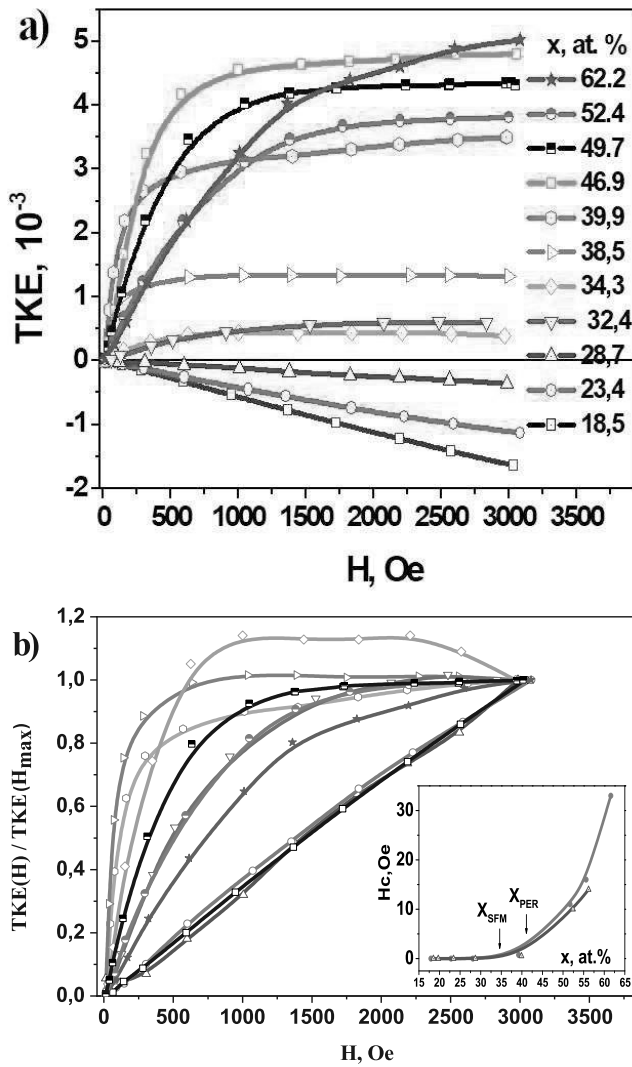


Рис. 3. (В цвете онлайн) Полевые зависимости ТКЕ для нанокмпозита $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ в исходном состоянии при $E = 1.97$ эВ (a) и нормированные на сигнал в максимальном поле, $\text{TKE}(H)/\text{TKE}(H_{\max})$ (b). На вставке к рис. 3b показана концентрационная зависимость коэрцитивной силы H_c , полученная из магнитных измерений; величина x_{per} определена из транспортных измерений, а x_{SFM} соответствует концентрации, при которой СФМ-состояния были найдены из МО-измерений. Данные взяты из работы [19]

нако для нанокмпозитов это утверждение неверно, если нанокмпозит содержит магнитные фракции с различной полевой зависимостью намагниченности, например магнитомягкие (легко намагничивающиеся) суперферромагнитные (СФМ) или ферромагнитные области и, наряду с этим, более трудно намагничивающиеся однодоменные частицы. Перепишем выражение (2) в этом случае как

$$\delta(\omega, H) = \delta_1(\omega) \frac{M_1(H)}{M_1(H_{1s})} + \delta_2(\omega) \frac{M_2(H)}{M_2(H_{2s})}.$$

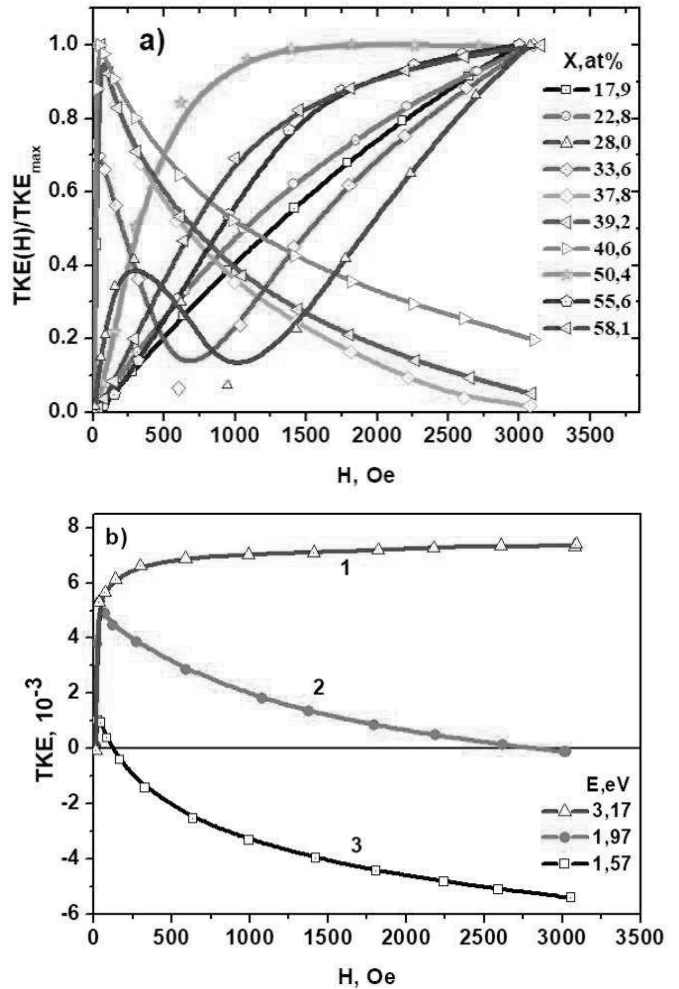


Рис. 4. (В цвете онлайн) Нормированные полевые зависимости $\text{TKE}/\text{TKE}_{\max}$ для отожженных нанокмпозитов $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ при $E = 1.97$ эВ (a) и полевые зависимости ТКЕ при энергиях фотонов 1.57, 1.97 и 3.17 эВ (b). Данные взяты из работы [19]

Здесь индекс «1» относится к первой фракции, индекс «2» — ко второй, а H_s — поле насыщения. Очевидно, что в этом случае ТКЕ не пропорционален суммарной намагниченности нанокмпозита. Особенно это будет выражено при длинах волн, для которых знаки ТКЕ этих фракций, δ_1 и δ_2 , противоположны. Покажем это на примере сплава $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ (рис. 3, 4).

При малой концентрации x однодоменных наночастиц в диэлектрической матрице взаимодействие диполь-дипольного типа мало, а обменное взаимодействие между ними отсутствует. Поэтому нанокмпозит ведет себя при температурах выше температуры блокировки T_b как ансамбль суперпарамагнитных (СПМ) частиц, а ниже T_b как ансамбль независимых друг от друга однодоменных ферромагнитных частиц. В этом случае при $T > T_b$ полевые зави-

симости намагниченности и ТКЕ в слабых и умеренных полях линейны по полю (рис. 3а, $x \leq 28.7$ ат. %). Сигнал ТКЕ при этом при выбранной для примера энергии фотонов (1.97 эВ) отрицателен. При больших концентрациях металла, заведомо выше порога перколяции по проводимости x_{per} (согласно данным по сопротивлению для данного нанокompозита $x_{per} = 42.6$ ат. %), нанокompозит обладает дальним ферромагнитным порядком и доля изолированных СПМ наночастиц мала. Поэтому полевая зависимость ТКЕ типична для полевой зависимости однородного ферромагнетика, насыщается в достаточно сильных полях (рис. 3а, $x = 62$ ат. %). Вид полевых зависимостей ТКЕ не изменяется при уменьшении x до $x_{FM} = 39\text{--}40$ ат. %, которое и есть порог возникновения дальнего магнитного порядка. Ниже порога x_{FM} полевые зависимости ТКЕ уже не имеют стандартного для намагниченности ферромагнетиков вида и ТКЕ немонотонно зависит от концентрации металла. Это хорошо видно на рис. 3б, когда полевые зависимости представлены в нормированном виде относительно величины ТКЕ в максимальном поле 3.0 кЭ. Порог перколяции по проводимости x_{per} может не совпадать с порогом перехода металл-диэлектрик x_{MI} (при учете туннельной проводимости) и с порогом возникновения дальнего магнитного порядка x_{FM} (из-за обмена через диэлектрическую прослойку) [17]. Но пороги x_{MI} и x_{per} достаточно близки друг к другу [17]. Согласно магнитным измерениям, коэрцитивная сила хотя и мала, но не исчезает вплоть до значения $x_c = 30\text{--}32$ ат. % (вставка к рис. 3б) [19]. Следовательно, в интервале $x_c < x < x_{FM}$ возможно образование СФМ-состояния, а в непосредственной окрестности x_c — состояние суперспингласс [8]. Рассмотрим поведение ТКЕ в этом интервале более подробно. При $x < 30$ ат. % ТКЕ (1.97 эВ) отрицателен, а при $x = 32$ ат. % положителен (рис. 3а). Полевая зависимость ТКЕ при $x = 32$ ат. % отличается как от поведения для СПМ, так и для ферромагнетика. Более того, амплитуда ТКЕ при $x = 32$ ат. % больше, чем при $x = 34$ ат. %. Эти данные косвенно свидетельствуют о том, что образец с $x = 32$ ат. % характеризуется состоянием типа суперспинглас, хотя нельзя исключить, что они являются следствием диполь-дипольного взаимодействия.

Полевая зависимость ТКЕ (1.97 эВ) для $x = 34$ ат. % носит аномальный характер (рис. 3б), ТКЕ сначала возрастает в слабых полях, а затем уменьшается в сильных полях, хотя намагниченность возрастает. Как уже отмечалось выше, это однозначно свидетельствует о наличии двух магнит-

ных фракций: легко намагничивающихся областей с чрезвычайно малой коэрцитивной силой с положительным ТКЕ и фракции с отрицательным ТКЕ. Первую фракцию естественно связать с СФМ-областями, а вторую — с СПМ-частицами (см. рис. 3а при $x < 28$ ат. %), т. е. при $x = 34$ ат. % наблюдается не «идеальное» СФМ-состояние, а смесь двух магнитных фаз: области СФМ и отдельные СПМ-наночастицы. Для системы $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ наличие двух магнитных фаз наиболее ярко проявляется после отжига образцов в области концентраций $28 \text{ ат. \%} < x < 40.6 \text{ ат. \%}$. (рис. 4). Аномальное поведение ТКЕ(H) в этой области x сильно зависит от длины волны падающего света (рис. 4б), что и есть основной признак двухфазной системы. Подобное поведение ТКЕ наблюдалось и для нанокompозитов $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ [20] и $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ [21].

Таким образом, полевые зависимости ТКЕ в сочетании со спектральными позволяют определить критическую концентрацию образования дальнего ферромагнитного порядка, образование СФМ-состояния и наличие двух различных магнитных фаз.

4. ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТООПТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА НАНОКОМПОЗИТОВ ОТ МАТЕРИАЛОВ КОМПОНЕНТ

На рис. 5 показано, что в нанокompозитах с одной и той же диэлектрической матрицей, но разными ферромагнитными металлами вблизи порога перколяции имеет место корреляция между амплитудой МО-сигнала как с магнитострикцией соответствующего ферромагнетика, так и с туннельным магнитосопротивлением нанокompозита [22, 23]. Туннельное магнитосопротивление в первую очередь зависит от степени спиновой поляризации ферромагнетика, увеличивающейся в ряду CoTaNb, CoFeB и CoFeZr. МО-сигнал формируется МО-переходами из подзоны со спином вдоль намагниченности и подзоны со спином против намагниченности, причем с разными знаками, т. е. также зависит от степени спиновой поляризации. Это позволяет объяснить линейную корреляцию между МО-сигналом и туннельным магнитосопротивлением. МО-отклик линейен, а магнитострикция квадратична по спин-орбитальному взаимодействию, поэтому линейная связь между МО-амплитудой и магнитострикцией не столь очевидна. Учитывая, что и туннельное магнитосопротивление пропорционально магнитострикции, мож-

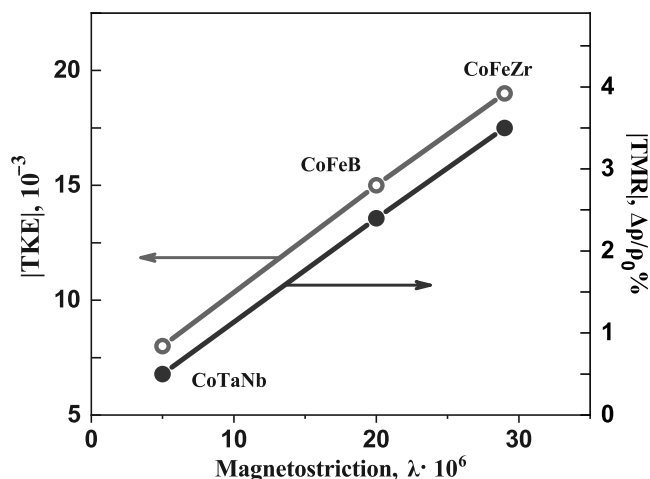


Рис. 5. Корреляция между ТКЕ нанокмполитов, магнитоэтрикцией ферромагнитной компоненты и туннельным магнитоэпротивлением (TMR). Данные взяты из работы [23]

но предположить, что и магнитоэтрикция связана со степенью спиновой поляризации. Это вопрос требует дальнейшего экспериментального и теоретического исследования.

Материал диэлектрика незначительно влияет на профиль МО-спектра, несколько смещая переход от положительного к отрицательному сигналу (см. рис. 3, 4). Это связано с различием действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости диэлектриков (см. выражение (2)). Но, например, при исследовании МО-отклика в нанокмполитах с бескислородной матрицей MgF_2 не наблюдалось смены знака ТКЕ в исследованной области спектра, и ТКЕ имел отрицательный знак, так как оптические свойства бескислородной матрицы существенно отличаются от таковых для матриц, содержащих кислород [24]. Также если при напылении нанокмполита в диэлектрической матрице образуется большая концентрация растворенных в ней металлических ионов или даже металлических кластеров, то изменяются оптические и магнитные свойства матрицы и порог перколяции, что может проявляться в изменениях как профиля МО-сигнала, так и его величины и положения области смены знака. Это должно проявляться в большей степени при низких температурах для составов вблизи порога перколяции, где важны процессы туннелирования, резонансного туннелирования или туннелирования по цепочкам частиц.

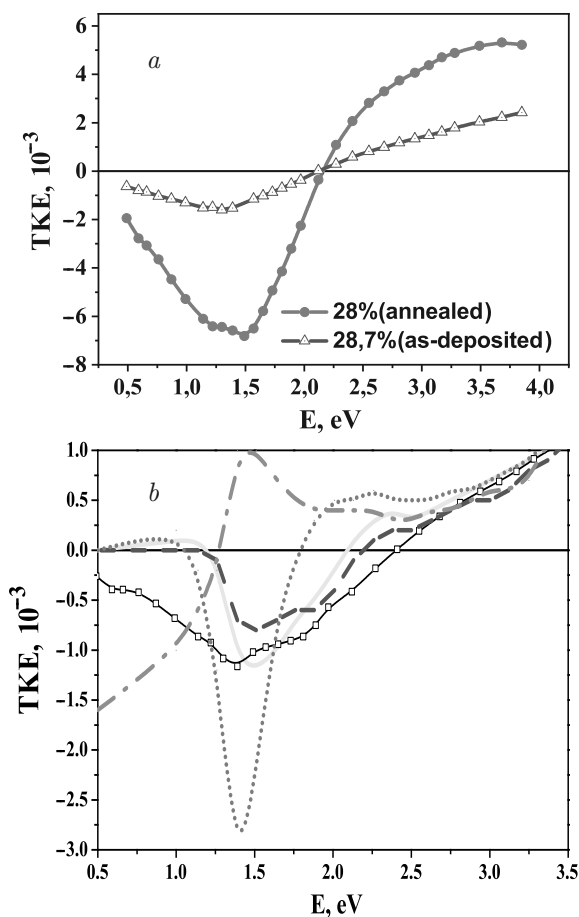


Рис. 6. (В цвете онлайн) а) Спектральные зависимости ТКЕ нанокмполита $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ при $x = 28$ ат. % в исходном состоянии и после отжига (эксперимент). б) Результаты расчета ТКЕ для нанокмполита $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ при $x = 18.5$ ат. % в рамках СМГ без учета размерного эффекта (зеленый штрихпунктир) и при учете размерного эффекта для гранул размером $r_0 = 1.0$ нм (синие штрихи), $r_0 = 1.2$ нм (сплошная желтая линия) и $r_0 = 2.0$ нм (красные точки). Данные взяты из работы [14]

5. ПРОЯВЛЕНИЕ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА В МАГНИТООПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ

Хорошо известно, что размер гранул существенно влияет на оптические свойства нанокмполитов. При анализе влияния размера гранул на МО-спектр следует выделить область межзонных МО-переходов и ближнюю ИК-область, где существенны внутризонные переходы. Для первой области, которую по виду сигнала можно приблизительно оценить как $E > 2.0$ эВ, спектр меняется незначительно, так как межзонные МО-переходы в условиях квазиклассического квантового эффекта не чувствительны к размеру гранул.

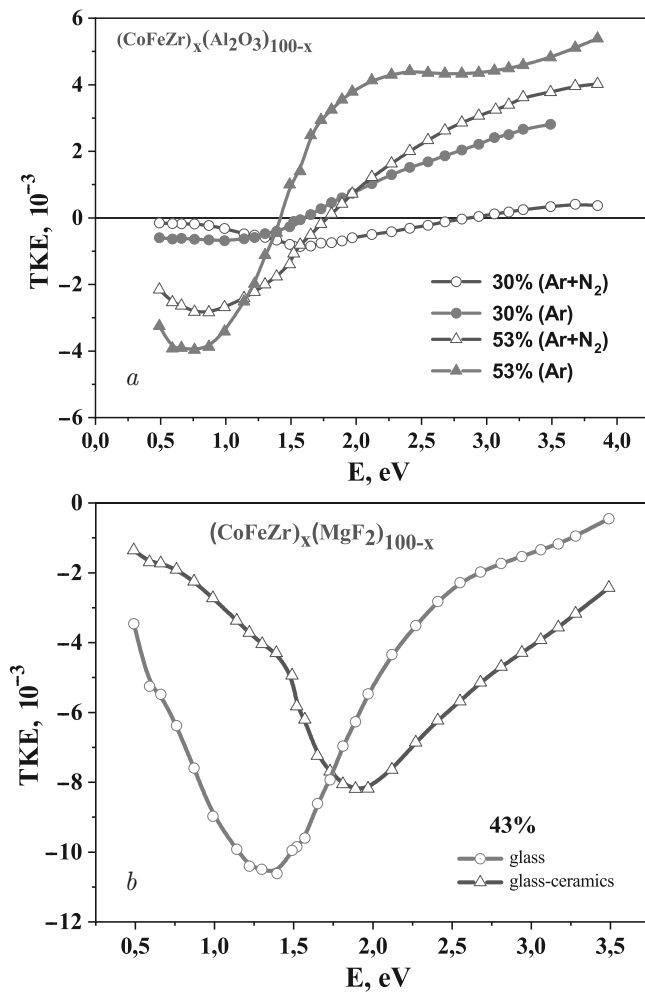


Рис. 7. (В цвете онлайн) Зависимости спектров ТКЕ от условий напыления: для нанокompозита $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ от напуска азота в камеру напыления (а); для нанокompозита $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ от материала подложки (б). Данные взяты из работы [24]

Изменения могут быть связаны либо с изменением оптических параметров (например, при кристаллизации с увеличением размера гранул), либо с квантовым размерным эффектом, при котором меняется зонная структура, либо при наличии на поверхности гранулы слоя с отличающимися от объема гранулы МО-параметрами. Из экспериментальных данных (рис. 1, 2 и 6б) следует, что действительно в этой области профиль спектра ТКЕ в целом подобен спектру ферромагнетика и мало чувствителен к размеру гранул [25, 26].

В области внутризонных переходов вероятность отражения электрона проводимости от поверхности гранулы зависит от размера гранулы, поэтому спектр изменяется кардинально, вплоть до возможной смены знака, что иллюстрируется на рис. 6 расчетами в рамках СМГ. При этом важны измене-

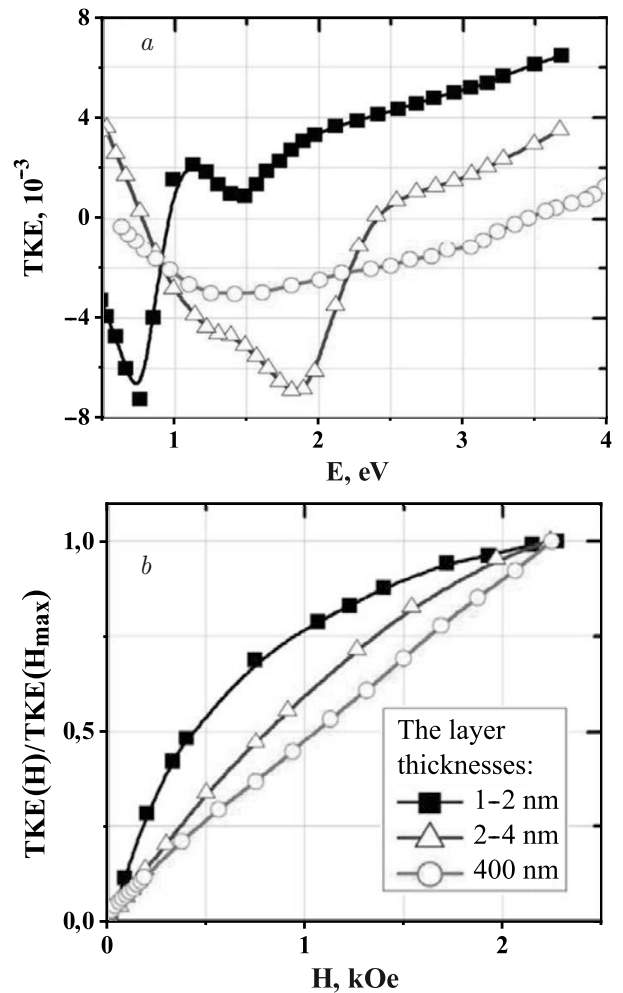


Рис. 8. (В цвете онлайн) Сравнение спектральных (а) и полевых (б) зависимостей ТКЕ для объемного и «послойно-напыленного» нанокompозита $(\text{CoFeZr})_{41}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{59}$ с различной толщиной формирующихся слоев. Данные взяты из работы [23]

ния как оптических, так и МО-параметров (см. выражение (2)). Следует отметить, что намагниченность насыщения и коэрцитивная сила при изменении размера частиц практически незаметны [19], т.е. в этом смысле МО-спектры дают уникальную дополнительную информацию о магнитной микроструктуре. При интерпретации с помощью методов ПБ или СМГ практически все параметры можно найти из независимых экспериментов, кроме величины коэффициента АЭХ на поверхности гранулы. Поэтому такой анализ позволяет оценить коэффициент АЭХ на интерфейсе.

Размерный эффект хорошо виден при отжиге нанокompозитов, когда увеличивается средний размер гранул за счет присоединения атомов металла, растворенных в диэлектрической матрице, и объединения более мелких гранул. В качестве иллюстрации

на рис. 4а показаны полевые зависимости ТКЕ нанокмполита $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ после отжига, в результате которого по данным микроскопических исследований средний размер гранул увеличился с 2.09 нм до 2.5 нм при $x = 28$ ат. % и с 3.09 нм до 3.35 нм при $x = 39$ ат. % [19]. Из сравнения с аналогичными данными до отжига (рис. 3б) следует, что меняется не только амплитуда эффекта, но даже в ферромагнитной области появляется отрицательный вклад в ТКЕ, связанный с отдельными СПМ-частицами. На рис. 6а показано изменение спектра ТКЕ нанокмполита $(\text{CoFeZr})_{28}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{72}$ в результате отжига.

6. ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТООПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ НАНОКМПОЛИТОВ ОТ УСЛОВИЙ НАПЫЛЕНИЯ

Спектры ТКЕ и амплитуда МО-сигнала сильно зависят от условий напыления нанокмполитов, даже незначительно изменяющих их микроструктуру. Так, например, использование в камере не аргона, а смеси аргона с азотом приводит к изменению спектров ТКЕ (рис. 7а). Скорость напыления или материал подложки также могут влиять на форму частиц, а следовательно, и на вид спектров ТКЕ (рис. 7б).

Наиболее ярким свидетельством влияния условий напыления на ТКЕ являются данные, полученные при сравнении послойного и непрерывного напыления нанокмполита [23]. При послойном напылении процесс напыления прерывался на некоторое время, а затем продолжалось напыление, потом снова прерывалось и все повторялось до достижения толщины такой же, как при непрерывном напылении (рис. 8). При послойном напылении меняются форма и размер частиц, распределение их по размерам, изменяется и тепловой режим по сравнению с непрерывным напылением, что и приводит к изменению ТКЕ. Таким образом, МО-керр-спектроскопия может служить простым, дешевым и надежным методом контроля процессов самоорганизации в нанокмполитах при их изготовлении.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

МО-спектры нанокмполитов являются чувствительными как к концентрационному составу, так и к многочисленным факторам, отражающим их микроструктуру, а именно, к размерам и форме гранул, составу поверхностного слоя гранул. МО-спект-

роскопия позволяет выявить суперферромагнитное поведение и магнитно-неоднородное состояние из двух или более магнитных фаз с различными полевыми зависимостями намагниченности. При наличии состояния с магнитомягкой и магнитотвердой фракциями сигнал ТКЕ нелинеен по намагниченности. В ближней ИК-области спектра наблюдается инверсия знака ТКЕ и усиление ТКЕ. Интерпретация спектров в рамках методов эффективной среды позволяет дать объяснение полученным закономерностям на качественном или полуколичественном уровне. Эти же методы можно использовать для анализа данных по МО-спектроскопии, основанной на других МО-эффектах. Таким образом, МО-керр-спектроскопия позволяет получить дополнительную к другим магнитным и структурным методам информацию о магнитной микроструктуре нанокмполитов вблизи их приповерхностной области и может служить для контроля процессов самоорганизации нанокмполитов при их изготовлении.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00171) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. Расчеты в рамках метода эффективной среды выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание для университетов № ФГФЗ-2023-0005).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. K. Zvezdin and V. A. Kotov, *Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials*, CRS Press (2020).
2. Г. С. Кринчик, *Физика магнитных явлений*, МГУ (1985).
3. V. Antonov, B. Harmon, and A. Yaresko, *Electronic Structure and Magneto-Optical Properties of Solids*, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht (2004).
4. В. В. Рыльков, А. В. Емельянов, С. Н. Николаев и др., *ЖЭТФ* **158**, 164 (2020).
5. S. H. Ohnuma, H. Fujimori, S. Mitani et al., *J. Appl. Phys.* **79**, 5130 (1996).
6. M. N. Martyshev, A. V. Emelyanov, V. A. Demin et al., *Phys. Rev. Appl.* **14**, 034016 (2020).
7. C. N. Gao, Y. X. Yang, Y. Q. Xiong et al., *J. Phys. D* **47**, 045003 (2014).

8. S. Bedanta and W. Kleemann, *J. Phys. D* **42**, 013001 (2009).
9. G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **55**, 3382 (1984).
10. A. Granovsky, M. Kuzmichev, and J. P. Clerc, *J. Phys. Soc. Jpn* **23**, 382 (1999).
11. Е. А. Ганьшина, М. В. Вашук, А. Н. Виноградов и др., *ЖЭТФ* **125**, 1172 (2004).
12. A. Yurasov, M. Yashin, E. Gan'shina et al., *J. Phys.: Conf. Ser.* **1389**, 012113 (2019), DOI: 10.1088/1742-6596/1389/1/012113
13. P. Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 60 (1980).
14. А. Н. Юрасов, М. М. Яшин, Е. А. Ганьшина и др., *Изв. РАН, сер. физ.* **86**, 716 (2022).
15. A. B. Pakhomov, X. Yan, and B. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3497 (1995).
16. A. Granovsky, A. Vedyayev, and F. Brouers, *J. Magn. Mater.* **136**, 229 (1994).
17. V. V. Ryl'kov, S. N. Nikolaev, K. Y. Chernoglazov et al., *Phys. Rev. B* **95**, 144402 (2017).
18. E. Gan'shina, V. Garshin, N. Perova et al., *J. Magn. Mater.* **470**, 135 (2019).
19. E. A. Gan'shina, A. B. Granovsky, V. V. Garshin et al., *Spin* **13**, No. 02, 2340006 (2023), DOI: 10.1142/S2010324723400064.
20. E. Gan'shina, A. Granovsky, A. Sitnikov et al., *IEEE Magn. Lett.* **11**, 2500504 (2020), DOI: 10.1109/LMAG.2019.2963874.
21. Е. А. Ганьшина, И. М. Припеченков, Н. Н. Перова и др., *ФММ* **24**, 134 (2023).
22. В. Е. Буравцова, Е. А. Ганьшина, В. С. Гуцин и др., *Изв. РАН, сер. физ.* **67**, 918 (2003).
23. V. E. Buravtsova, E. A. Gan'shina, S. A. Kirov et al., *Mater. Sci. Appl.* **4**, No. 4a (2013), DOI: 10.4236/msa.2013.44A003.
24. E. A. Gan'shina, V. V. Garshin, I. M. Pripechenkov et al., *Nanomaterials* **11**, 1666 (2021).
25. А. Н. Юрасов, М. М. Яшин, И. В. Гладышев и др., *ПТЭ* **9** (3), 49 (2021).
26. М. М. Яшин, А. Н. Юрасов, Е. А. Ганьшина и др., *Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана, сер. Естественные науки* **86**(5), 63 (2019).

ФОНОНЫ, МАГНОНЫ И ЭКСИТОНЫ В НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОМ МАГНИТОЭЛЕКТРИКЕ – АНТИФЕРРОМАГНЕТИКЕ CuV_2O_4

Р. В. Писарев^{}, Р. М. Дубровин*

*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 30 марта 2023 г.,
после переработки 30 марта 2023 г.
Принята к публикации 7 апреля 2023 г.

В последние два десятилетия метаборат меди CuV_2O_4 с уникальной нецентросимметричной кристаллической структурой стал предметом активных исследований, что было связано с обнаружением в нем необычных магнитных и оптических свойств. Рассмотрены особенности распространения и поглощения света в CuV_2O_4 на основе решения уравнений Максвелла. Представлен обзор основных результатов по исследованию фононного спектра с применением методов инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния света. Исследования в области электронных переходов в ионах Cu^{2+} в кристаллическом поле позволили провести разделения вкладов в оптическое поглощение от ионов меди в неэквивалентных позициях. Обнаружено расщепление бесфононных линий поглощения в магнитном поле, и эти результаты получили теоретическое объяснение в рамках экситонной модели. В спектрах фотolumинесценции наблюдалась богатая структура экситон-магнонных состояний. Проведено спектроскопическое исследование второй оптической гармоники в области экситонных переходов, что позволило выявить роль тороидного момента и резонанса Фано в наблюдаемые сигналы.

EDN: XMJAFW

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой

DOI: 10.31857/S004445102310019X

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	673	5.1. Расщепление электронных уровней иона Cu^{2+}	682
2. Кристаллическая и магнитные структуры	674	5.2. Поглощение в области переходов между $3d^9$ -состояниями	682
2.1. Кристаллическая структура	674	5.3. Невзаимность оптического поглощения ...	684
2.2. Магнитная фазовая диаграмма	675	5.4. Экситоны Френкеля	685
3. Распространение и поглощение света .	677	6. Фотolumинесценция	687
4. Динамика кристаллической решетки ..	679	7. Вторая оптическая гармоника	689
4.1. Инфракрасная спектроскопия	679	8. Заключение	692
4.2. Комбинационное рассеяние света	680	Литература	693
4.3. Возбуждение когерентных фононов	681		
5. Электронная структура ионов Cu^{2+} ...	682		

1. ВВЕДЕНИЕ

Метаборат меди с химической формулой CuV_2O_4 , или в другой записи двойной оксид

^{*} E-mail: pisarev@mail.ioffe.ru

меди и бора $\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, известен уже более ста лет [1]. Однако его кристаллическая структура была расшифрована много позднее [2], а активные исследования магнитных, оптических и магнитооптических свойств ведутся только в последние два десятилетия. Интерес к изучению CuB_2O_4 был в большой степени вызван такими факторами, как необычная для многочисленных разновалентных оксидов меди, и вообще для магнитных материалов, кристаллическая структура, наличие при низких температурах нескольких магнитоупорядоченных фаз, его необычными оптическими спектрами в области $3d^9$ -электронных переходов и большая ширина запрещенной зоны с краем поглощения в районе 4 эВ, что заметно больше, чем в большинстве магнитных оксидов. К настоящему времени число публикаций по различным свойствам CuB_2O_4 можно приблизительно оценить цифрой в несколько сотен, но в этой статье будут рассмотрены преимущественно результаты по его оптическим и магнитооптическим свойствам.

Статья построена следующим образом. В разд. 2 дается краткий обзор по кристаллической структуре и основным статическим магнитным свойствам метабората меди, знание которых абсолютно необходимо для обоснованной интерпретации оптических и магнитооптических проявлений электронной структуры $3d^9$ -состояний иона Cu^{2+} в кристаллическом поле. В разд. 3 рассмотрены основные результаты теоретического макроскопического анализа особенностей распространения света на основе решений уравнений Максвелла с учетом особенностей кристаллической и магнитной структур. В разд. 4 дан обзор результатов исследований оптических фононов, выполненных с использованием инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Показано, что экспериментальные результаты находятся в хорошем согласии с первопринципными расчетами фононов в центре зоны Бриллюэна. В разд. 5 проанализированы особенности расщепления $3d^9$ -электронных состояний магнитных ионов Cu^{2+} и во многом необычное проявление этого расщепления в оптическом поглощении. В этом же разд. 5 показана недостаточность теории кристаллического поля для описания особенностей тонкой структуры спектров поглощения в магнитном поле. Для их объяснения потребовалось проведение теоретического анализа на основе концепции экситонов Френкеля. В разд. 6 приведены результаты изучения необычной для магнитоупорядоченных кристаллов вообще и для иона Cu^{2+} в частности фотолюминесценции. В разд. 7 приведены ос-

новные результаты спектроскопического исследование генерации второй оптической гармоники (ГВГ) в области экситонных переходов.

2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ

2.1. Кристаллическая структура

Кристаллическая структура CuB_2O_4 описывается редкой для магнитоупорядоченных оксидов нецентросимметричной точечной группой $\bar{4}2m$ и пространственной группой $I\bar{4}2d$ [2, 5]. Из других магнитных материалов с такой же структурой существует, по-видимому, только метаборат палладия PdB_2O_4 [6, 7]. Следует отметить, что несмотря на одинаковые структуры, в метаборате меди магнитный ион Cu^{2+} имеет электронную оболочку $3d^9$ и спин $S = 1/2$, а в метаборате палладия ион Pd^{2+} имеет оболочку $4d^8$ и спин $S = 1$. Можно предполагать, что эти различия в строении электронных оболочек Cu^{2+} и Pd^{2+} должны проявиться в существенном различии магнитных и оптических свойств этих двух материалов, но, в отличие от метабората меди, сообщения о каких-либо свойствах метабората палладия фактически отсутствуют.

Элементарная ячейка CuB_2O_4 содержит двенадцать формульных единиц ($Z = 12$), и на рис. 1 показаны две трехмерные проекции ячейки вдоль тетрагональной оси $c(z) \parallel [001]$ [3, 4]. Магнитные и оптические свойства метабората меди определяются двенадцатью ионами двухвалентной меди Cu^{2+} , которые занимают в ячейке две неэквивалентные кристаллографические позиции $4b$ и $8d$. В позициях $4b$ с локальной осью $\bar{4}$ ионы Cu^{2+} окружены четырьмя ближайшими ионами кислорода O^{2-} , а ионы Cu^{2+} находятся в центре и на боковых гранях ячейки (рис. 1). В позициях $8d$ с локальной осью симметрии второго порядка 2 все восемь ионов Cu^{2+} находятся внутри ячейки. Они окружены четырьмя ближайшими кислородными соседями на типичном для $3d^n$ -оксидов расстоянии $\sim 1.9 \text{ \AA}$, но в дополнение к ним на аномально большом расстоянии около $3 \text{ \AA}$ находятся еще два апикальных иона O^{2-} . Остальное пространство внутри ячейки занимают бор-кислородные тетраэдры BO_4 , соединяющие ионы меди в обеих позициях. Наличие ионов Cu^{2+} в двух неэквивалентных позициях хорошо проявляется как в их магнитном поведении, и так в оптических электронных спектрах, что будет рассмотрено в разд. 5.

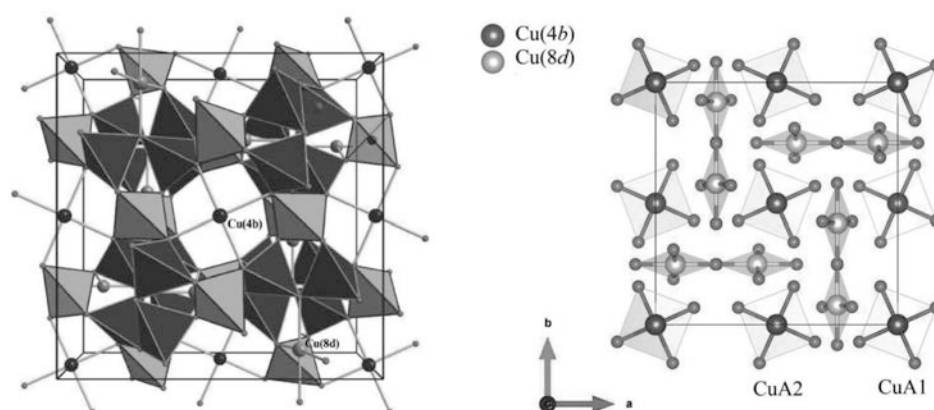


Рис. 1. (Цветной онлайн) Две трехмерные проекции элементарной ячейки CuB_2O_4 вдоль тетрагональной оси $c(z) \parallel [001]$ с осью симметрии $\bar{4}$; слева с тетраэдрами BO_4 , справа без тетраэдров. Два типа тетраэдров B1O_4 и B2O_4 показаны синим и голубым цветом, соответственно. Все ионы Cu^{2+} в $4b$ -позициях расположены в центре (CuA1) и на боковых гранях (CuA2) ячейки, а все ионы Cu^{2+} в $8d$ -позициях находятся внутри ячейки. Рисунки приведены согласно статьям [3] и [4] с разрешения American Physical Society и MDPI

С начала двадцатого века считалось, что метаборат меди, как химическое соединение, может быть синтезирован лишь искусственно [1]. Однако сравнительно недавно в 2008 г. в чилийской пустыне был обнаружен минерал сантарозаит (santarosaite) [8]. Этот минерал имеет химическую формулу CuB_2O_4 и такую же кристаллическую структуру, как и искусственное соединение. Уникальность структуры кристалла CuB_2O_4 заключается в том, что его химически-эквивалентные метабораты типа AB_2O_4 , в которых A^{2+} -ион есть какой-либо другой двухвалентный $3d^n$ -ион, как, например, Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др., кристаллизуются в группах, отличных от $I\bar{4}2m$. Но следует все же отметить, что имеются публикации о сохранении структуры $I\bar{4}2d$ при небольшом замещении в CuB_2O_4 ионов Cu^{2+} ионами Ni^{2+} (оболочка $3d^8$, спин $S = 1$) и ионами Mn^{2+} (оболочка $3d^5$, спин $S = 5/2$) [9–12]. Можно предположить, что эта стабильность структуры CuB_2O_4 связана с эффектом Яна–Теллера, имеющим место для иона Cu^{2+} в кристаллах [13]. Тогда можно понять, почему соединения AB_2O_4 , где ионы A^{2+} не являются ян-теллеровскими ионами, не кристаллизуются в структуре $I\bar{4}2m$. Если это так, то возникает вопрос, не может ли существовать соединение CrB_2O_4 со структурой CuB_2O_4 , поскольку ион Cr^{2+} (оболочка $3d^4$) также является ян-теллеровским ионом [13]. Другой известный сложный борат меди $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ кристаллизуется в низкосимметричной пространственной группе $P\bar{1}$ [14, 15]. Из недавних сообщений

можно отметить более сложные по составу и структуре бораты меди Cu_2MBO_5 , где $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$ [16].

2.2. Магнитная фазовая диаграмма

Исследование магнитных фаз в CuB_2O_4 в нулевом поле с использованием рассеяния неполяризованных и поляризованных нейтронов было проведено в работе [17]. При температуре Нееля $T_N = 21$ К (в ряде работ называется величина $T_N = 20$ К) наблюдался переход из парамагнитного в соразмерное антиферромагнитное состояние со слабым ферромагнетизмом. При температуре около $T^* \sim 10$ К (в ряде работ называются несколько другие значения T^*) наблюдался еще один магнитный фазовый переход в несоразмерную магнитную структуру, при этом ниже T^* были обнаружены необычные асимметричные магнитные спутниковые отражения. Изменение магнитного состояния наблюдалось также при температуре $T^{**} \sim 1.8$ К. Важным результатом этого низкотемпературного нейтронного исследования явилось то, что только в $4b$ -подсистеме меди можно было говорить о полном магнитном упорядочении, а $8d$ -подсистема оставалась лишь частично упорядоченной вплоть до самых низких температур. Такие сложные изменения магнитного состояния бората меди в зависимости от температуры были предположительно объяснены взаимодействием двух неэквивалентных магнитных $4b$ - и $8d$ -подсистем меди. Следует еще отме-

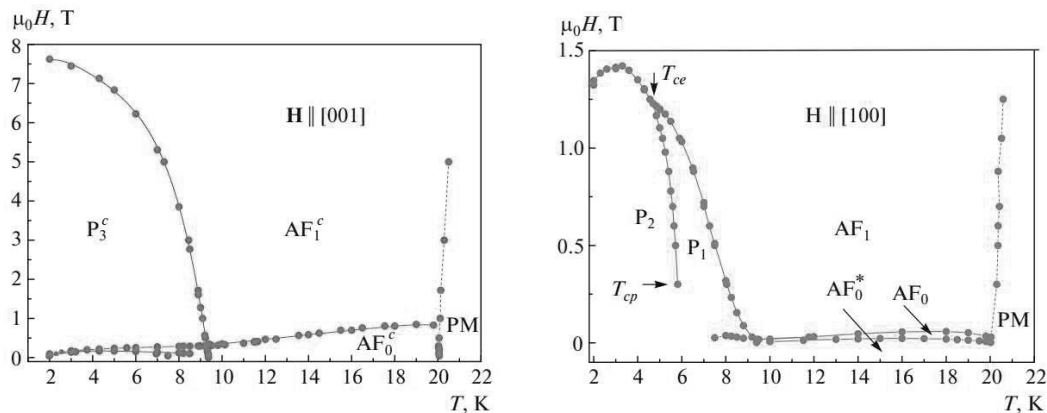


Рис. 2. (Цветной онлайн) Магнитные фазовые диаграммы CuB_2O_4 для направления внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$ вдоль тетрагональной оси (слева) и перпендикулярно к этой оси (справа). Эти диаграммы показывают, что, в зависимости от величины поля и температуры, магнитная структура характеризуется различными антиферромагнитными фазами AF_0 , AF_0^* , AF_1 и несоизмеримыми фазами P_3 , P_2 , P_1 . T_{cr} обозначает трикритическую точку при температуре ~ 6 К в поле ~ 0.3 Тл. Рисунки приведены согласно статье [18] с разрешения ЖЭТФ

тить наблюдение в борате меди диффузного рассеяния нейтронов в широком температурном диапазоне $1.5 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$, т.е. существенно выше температуры магнитного упорядочения $T_N = 21 \text{ K}$ [17].

Результаты подробного исследования фазовой диаграммы CuB_2O_4 в магнитном поле были опубликованы в недавних статьях [18, 19], в которых можно найти многочисленные ссылки на более ранние работы по этой теме. На рис. 2 показаны диаграммы для двух основных направлений магнитного поля вдоль тетрагональной оси $c(z) \parallel [001]$ и перпендикулярной к ней оси $a(x) \parallel [100]$ [18]. Диаграммы существенно отличаются для двух ориентаций поля. Ниже $T_N = 20 \text{ K}$ диаграммы характеризуются множеством соразмерных и несоизмеримых магнитных фаз, что сильнее проявляется при ориентации магнитного поля в плоскости (001), как это видно справа на рис. 2. Ориентационные фазовые переходы разного типа между этими магнитными фазами наблюдаются уже в очень слабых магнитных полях. И напротив, при ориентации поля вдоль тетрагональной оси $c(z)$ при низких температурах переходы могут иметь место даже в полях порядка $H_{crit} \sim 8 \text{ Тл}$, как это видно слева на рис. 2. Столь сложные и анизотропные магнитные фазовые диаграммы свидетельствуют о том, что в CuB_2O_4 имеет место конкуренция между большим числом параметров, влияющих на взаимодействие внутри $4b$ - и $8d$ -подсистем и между ними. Теоретический анализ изотропных и анизотропных взаимодействий в двух магнитных подсистемах и несоизмеримых магнитных структур проводился в работах [20–22].

В работе [23] изучались температурные изменения параметров элементарной ячейки и диэлектрической проницаемости CuB_2O_4 вдоль главных кристаллографических направлений в области температур от 5 до 35 К. Эта область включает магнитные фазовые переходы при $T_N = 21 \text{ K}$ и $T^* \sim 10 \text{ K}$, но никаких аномальных изменений параметров при этих переходах не было обнаружено. Поскольку симметрия допускает возможность в CuB_2O_4 линейного магнитоэлектрического взаимодействия, можно было бы ожидать появления аномального пика диэлектрической проницаемости при магнитных переходах. Авторы статьи [23] предположительно объяснили отсутствие аномалий слабостью магнитоэлектрического взаимодействия. Действительно, в теоретической работе [24] было показано, что в чистом кристалле CuB_2O_4 магнитоэлектрическое взаимодействие ожидается очень слабым, но должно усиливаться при легировании CuB_2O_4 двухвалентными ионами Ni^{2+} .

Теоретический анализ динамического магнитоэлектрического взаимодействия в CuB_2O_4 был дан в статье [25]. Отметим, что вопрос об экспериментальном обнаружении аномалий диэлектрической проницаемости при фазовых переходах как в чистом CuB_2O_4 , так и в легированном двухвалентными магнитными $3d^n$ -ионами, пока остается открытым. Еще следует отметить, что магнитные фазовые переходы в CuB_2O_4 хорошо проявляются в теплопроводности [19], которая в первую очередь определяется фононной подсистемой, и этот результат может свидетельствовать о сильной спин-фононной связи в CuB_2O_4 .

3. РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА

В экспериментальной статье [26] было заявлено о наблюдении изменения резонансного поглощения света в CuB_2O_4 при изменении ориентации магнитного поля, что было интерпретировано как обнаружение «магнитной хиральности». В кристаллохимии и кристаллофизике под хиральностью молекулы или кристалла понимают невозможность совмещения объекта с его зеркальным отражением [27]. Наглядным примером хиральных объектов являются правая и левая рука, которые невозможно совместить никакими операциями симметрии. Кристаллический кварц может быть левым и правым, но обе эти модификации описываются одной тригональной точечной группой $32 (D_3)$, и поэтому для описания симметричного различия между ними необходимо рассматривать две пространственные группы $R\bar{3}_121$ и $R\bar{3}_221$ [28]. В случае кристаллов хиральность определяется распределением электрических зарядов в элементарной ячейке, в которой должны отсутствовать плоскости зеркальной симметрии. Наиболее наглядным проявлением хиральности в кристаллах и молекулах является оптическая активность, т. е. свойство кристалла вызывать вращение плоскости поляризации проходящего через него линейно-поляризованного света [29].

В связи с введением в статье [26] расширенного понятия «магнитной хиральности» следует высказать некоторые замечания, поскольку, по нашему мнению, этот термин содержит в себе противоречие между словами «магнитная» и «хиральность». Как сказано выше, кристаллическая хиральность определяется распределением электрических зарядов. Но магнитное поле есть аксиальный вектор и является не хиральным (виток тока совпадает с его зеркальным отражением). Оно действует на магнитные моменты и спины, но не действует на электрические заряды ионов, и следовательно, никак не может создать или изменить хиральность объекта. Заявленное обнаружение магнитной хиральности [26] было проанализировано в статье [30], где были рассмотрены пять возможных магнитных группы CuB_2O_4 при ориентации магнитного поля вдоль основных осей симметрии, а именно, трех кристаллографических осей элементарной ячейки $[100]$, $[010]$ и $[001]$ (рис. 1), а также двух диагональных осей $[\bar{1}10]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ в плоскости (001) . Магнитные группы во всех этих пяти случаях являются различными, что, естественно, должно проявляться в экспериментальных исследованиях. Проведенный в работе [30] симметричный анализ был применен

к результатам экспериментальной статьи [26], и было показано, что все пять наборов экспериментальных результатов в статье [26] следует интерпретировать не как проявление «магнитной хиральности», а как проявление хорошо известных магнитооптических эффектов магнитного кругового (циркулярного) дихроизма (MCD), магнитного линейного дихроизма (MLD) и невязимного линейного дихроизма (NRLD). Эта теоретическая трактовка экспериментальных результатов статьи [26] привела к противоречивой дискуссии, подробности которой можно найти в работах [31–33].

Распространение и поглощение света может быть взаимным и невязимным. Взаимные явления характеризуются тем, что при распространении «вперед-назад» в одной и той же среде результат одинаков, а в невязимных явлениях результат различный. Невязимные явления наглядно проявляются в магнитооптических эффектах Фарадея и Керра, которые наблюдаются в любом парамагнетике и диамагнетике в присутствии магнитного поля. Ферромагнетики и ферримангнетики характеризуются спонтанными невязимными явлениями даже в нулевом поле [34], но невязимость в антиферромагнетиках не является очевидным явлением. Рассмотрим в этом разделе результаты теоретического исследования взаимных и невязимных оптических явлений в антиферромагнетике CuB_2O_4 , которое было проведено с учетом симметрии кристаллической структуры (симметрия пространства) и магнитной структуры (инверсия времени). Задача о распространении света в метаборате меди была рассмотрена с привлечением уравнений Максвелла при использовании разложения тензора диэлектрической проницаемости как функции волнового вектора света $\mathbf{k}$, внешнего магнитного поля $\mathbf{B}^0$ и антиферромагнитного и ферромагнитного параметров порядка [35]. Такой подход позволил установить основные механизмы и источники взаимных и невязимных явлений при распространении света в CuB_2O_4 .

Рассмотрим сначала кристалл CuB_2O_4 в парамагнитной области, где разложение тензора диэлектрической проницаемости ε_{ij} по малым поправкам можно записать в виде [36]

$$\varepsilon_{ij} \approx \varepsilon_{ij}^{\text{cr}} + i\gamma_{ijk}\kappa_k + f_{ijk}B_k^0 + c_{ijkl}\kappa_k B_l^0, \quad (1)$$

где первый член $\varepsilon_{ij}^{\text{cr}}$ соответствует диэлектрической проницаемости без учета возмущений, второй член, линейный по волновому вектору света, отвечает за пространственную дисперсию, третий член отражает вклад магнитного поля, а четвертый член соответствует магнитоиндуцированной пространствен-

	$\mathbf{k} \parallel [100]$	$\mathbf{k} \parallel [010]$	$\mathbf{k} \parallel [001]$
$\mathbf{B}^0 \parallel [100]$	$\mathbf{k}_{[100]}^{[010]} = \left(1 - \frac{c_{xyxy} \mathbf{K} \cdot \mathbf{B}^0}{2\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \right) \sqrt{\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}$ $\mathbf{k}_{[100]}^{[001]} = \left(1 + \frac{c_{zzxx} \mathbf{K} \cdot \mathbf{B}^0}{2\varepsilon_{zz}^{\text{cr}}} \right) \sqrt{\varepsilon_{zz}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}$	$\mathbf{k}_{[010]}^{[100]} = \sqrt{\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}, \quad \mathbf{k}_{[010]}^{[001]} = \sqrt{\varepsilon_{zz}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}$	$\mathbf{k}_{[001]}^{[100]} = \sqrt{\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}, \quad \mathbf{k}_{[001]}^{[010]} = \sqrt{\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}$
$\mathbf{B}^0 \parallel [010]$	$\mathbf{k}_{[100]}^{[010]} = \sqrt{\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}, \quad \mathbf{k}_{[100]}^{[001]} = \sqrt{\varepsilon_{zz}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}$	$\mathbf{k}_{[010]}^{[100]} = \left(1 + \frac{c_{xyxy} \mathbf{K} \cdot \mathbf{B}^0}{2\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \right) \sqrt{\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}$ $\mathbf{k}_{[010]}^{[001]} = \left(1 - \frac{c_{zzxx} \mathbf{K} \cdot \mathbf{B}^0}{2\varepsilon_{zz}^{\text{cr}}} \right) \sqrt{\varepsilon_{zz}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}$	$\mathbf{k}_{[001]}^{[100]} = \sqrt{\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}, \quad \mathbf{k}_{[001]}^{[010]} = \sqrt{\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}$
$\mathbf{B}^0 \parallel [001]$	$\mathbf{k}_{[100]}^{[010]} = \sqrt{\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}, \quad \mathbf{k}_{[100]}^{[001]} = \sqrt{\varepsilon_{zz}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}$	$\mathbf{k}_{[010]}^{[100]} = \sqrt{\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}, \quad \mathbf{k}_{[010]}^{[001]} = \sqrt{\varepsilon_{zz}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}$	$\mathbf{k}_{[001]}^{[1+0]} = \left(1 \pm \frac{B^0 \sqrt{c_{xxzz}^2 \kappa^2 - f_{xyz}^2}}{2\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \right) \sqrt{\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}$

Рис. 3. Таблица 1. (Цветная онлайн) Волновые векторы $\mathbf{k}$ для соответствующих направлений распространения света и магнитного поля $\mathbf{B}^0$ вдоль главных кристаллографических осей в парамагнитной фазе CuV_2O_4 . Нижний индекс при $\mathbf{k}$ отмечает направление распространения света, а верхний индекс обозначает вектор поляризации света $\mathbf{E}^\omega$. Пять разных цветов обозначают пять различных возможных решений. Таблица приведена согласно статье [35] с разрешения American Physical Society

	$\mathbf{B}^0 \parallel [100]$	$\mathbf{B}^0 \parallel [010]$
$\mathbf{k} \parallel [100]$	$\mathbf{k}_{[100]}^{[010]} = \left(1 - \frac{c_{xyxy} \mathbf{K} \cdot \mathbf{B} - L(\rho_{xyxy} B - q_{xyxy} \kappa)}{2\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \right) \sqrt{\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}$ $\mathbf{k}_{[100]}^{[001]} = \left(1 + \frac{c_{zzxx} \mathbf{K} \cdot \mathbf{B} - L(\rho_{zzxx} B + q_{zzxx} \kappa)}{2\varepsilon_{zz}^{\text{cr}}} \right) \sqrt{\varepsilon_{zz}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}$	$\mathbf{k}_{[100]}^{[010]} = \left(1 + \frac{\rho_{xyxy} BL}{2\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \right) \sqrt{\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}$ $\mathbf{k}_{[100]}^{[001]} = \left(1 - \frac{\rho_{zzxx} BL}{2\varepsilon_{zz}^{\text{cr}}} \right) \sqrt{\varepsilon_{zz}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}$
$\mathbf{k} \parallel [010]$	$\mathbf{k}_{[010]}^{[100]} = \left(1 + \frac{\rho_{xyxy} BL}{2\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \right) \sqrt{\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}$ $\mathbf{k}_{[010]}^{[001]} = \left(1 - \frac{\rho_{zzxx} BL}{2\varepsilon_{zz}^{\text{cr}}} \right) \sqrt{\varepsilon_{zz}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}$	$\mathbf{k}_{[010]}^{[100]} = \left(1 + \frac{c_{xyxy} \mathbf{K} \cdot \mathbf{B} + L(\rho_{xyxy} B + q_{xyxy} \kappa)}{2\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \right) \sqrt{\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}$ $\mathbf{k}_{[010]}^{[001]} = \left(1 - \frac{c_{zzxx} \mathbf{K} \cdot \mathbf{B} + L(\rho_{zzxx} B - q_{zzxx} \kappa)}{2\varepsilon_{zz}^{\text{cr}}} \right) \sqrt{\varepsilon_{zz}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}$
$\mathbf{k} \parallel [001]$	$\mathbf{k}_{[001]}^{[110], [1\bar{1}0]} = \left(1 + \frac{\rho_{xyxy} + \rho_{yyxy}}{4\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} BL \pm \frac{\sqrt{(\rho_{xyxy} - \rho_{yyxy})^2 - 4\kappa^2 \xi_{xyz} \xi_{xyz}}}{4\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} BL \right) \sqrt{\varepsilon_{xx}^{\text{cr}}} \mu \mathbf{K}$	

Рис. 4. Таблица 2. (Цветная онлайн) Волновые векторы $\mathbf{k}$, соответствующие различным ориентациям магнитного поля $\mathbf{B}^0$ и направлениям распространения света в CuV_2O_4 в соразмерной фазе. Разными цветами отмечены пять различных решений. Таблица приведена согласно статье [35] с разрешения American Physical Society

ной дисперсии. Конкретный вид всех соответствующих тензоров диэлектрической проницаемости для CuV_2O_4 приведен в работе [35].

В табл. 1, приведенной на рис. 3, просуммированы результаты решений уравнений Максвелла для трех направлений волнового вектора $\mathbf{k}$ и магнитного поля $\mathbf{B}^0$. Диагональные клетки в табл. 1 соответствуют геометрии Фарадея $\mathbf{k} \parallel \mathbf{B}^0$, а недиагональные — геометрии Фохта $\mathbf{k} \perp \mathbf{B}^0$. Из таблицы видно, что в парамагнитной области, в дополнение к эффекту Фарадея, имеется $\mathbf{kB}^0$ -вклад магнитопрозрастственной дисперсии, который разрешен в нецентросимметричных структурах. Сравнение выражений в клетках (1,1) и (2,2) показывает, что перестановка векторов $\mathbf{k}$ и $\mathbf{B}^0$ приводит

к изменению знака вклада $\mathbf{kB}^0$, что является следствием операции симметрии оси четвертого порядка с инверсией $\bar{4}$. Роль этой оси отражается также в том, что результаты оказываются различными при отклонении направления волнового вектора или магнитного поля от оси [100] к оси [010]. Решение в клетке (3,3) интересно тем, что в этой фарадеевской геометрии при распространении света и направлении поля вдоль оптической оси $\bar{4}$, когда отсутствует кристаллографическое двупреломление, вклад $\mathbf{kB}^0$ конкурирует с фарадеевским вкладом f_{ijk} (подкоренное выражение). Также следует отметить, что при изменении поляризации падающего света от $[1+i0]$ к $[1-i0]$ решение оказывается другим, т.е. ось $\bar{4}$ является, по сути, осью второго порядка.

В соразмерной антиферромагнитной фазе (см. разд. 2.2.) выражение (1) должно быть дополнено членами, связанными с магнитными параметрами порядка, а именно, с ферромагнитным параметром

$$\mathbf{M} = \mathbf{S}_a + \mathbf{S}_b + \mathbf{S}_c + \mathbf{S}_d$$

и антиферромагнитным параметром

$$\mathbf{L} = \mathbf{S}_a - \mathbf{S}_b + \mathbf{S}_c - \mathbf{S}_d,$$

см. работу [17]. Развернутое разложение тензора диэлектрической проницаемости в соразмерной фазе приведено в статье [35]. Остановимся здесь только на результатах решений уравнений Максвелла, которые приведены в табл. 2 на рис. 4, где эффективный параметр $\mathbf{B} = \mathbf{B}^0(1 + \alpha)$ включает в себя внешнее магнитное поле $\mathbf{B}^0$ и ферромагнитный параметр порядка $\mathbf{M}$, которые оба преобразуются одинаково. Введенный выше вектор $\mathbf{L}$ есть антиферромагнитный параметр магнитной структуры. Отметим, что в табл. 2 приведены результаты только для ориентации поля $\mathbf{B}$ в базисной плоскости (001). Всего в этом случае имеется пять решений, которые различны при ориентации поля $\mathbf{B}$ вдоль осей [110] или $[1\bar{1}0]$, что является следствием операции симметрии $\bar{4}$. В диагональных клетках (1, 1) и (2, 2) приведены решения, которые различаются при изменении направления вектора $\mathbf{k}$ от оси [100] к оси [010] несмотря на то, что обе эти оси перпендикулярны оптической оси [001]. При $\mathbf{k} \parallel [001]$ (нижняя клетка) имеется два различных решения для поляризации света вдоль осей [110] и $[1\bar{1}0]$, соответственно.

4. ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

4.1. Инфракрасная спектроскопия

Элементарная ячейка CuB_2O_4 с числом формульных единиц $Z = 12$ содержит 84 атома, но для анализа фононов можно рассмотреть примитивную ячейку с $Z/2 = 6$. Теоретико-групповой анализ дает следующий набор 126 решеточных мод в центре зоны Бриллюэна:

$$126 = 13A_1 + 17A_2 + 14B_1 + 18B_2(T_z) + 32E(T_x, T_y). \quad (2)$$

Вычитание трех акустических мод $B_2(T_z) + E(T_x, T_y)$ оставляет 123 оптические колебательные моды, среди которых A_2 -моды являются темными (silent). Полярные моды $B_2(T_z)$ и $E(T_x, T_y)$

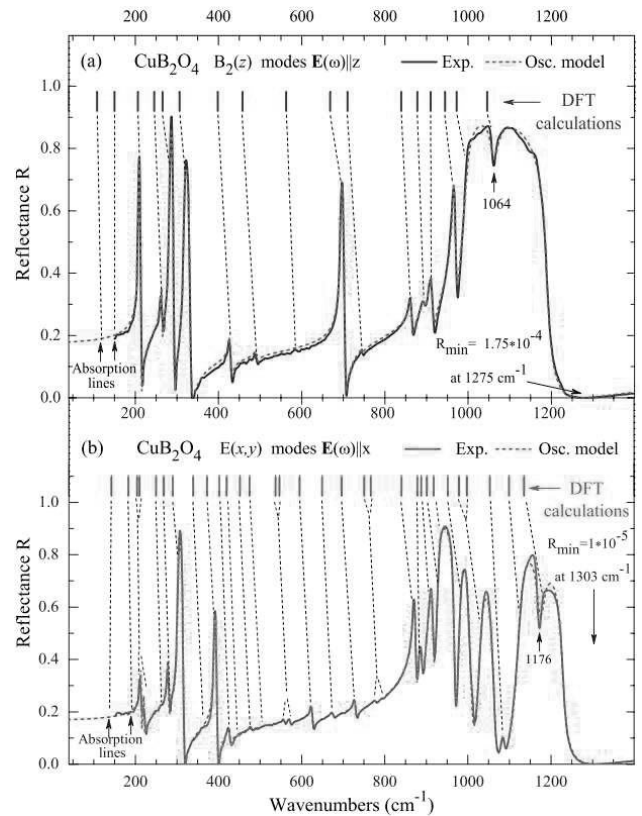


Рис. 5. (Цветной онлайн) Поляризованные ИК-спектры отражения монокристалла CuB_2O_4 (а) для колебательных мод $B_2(z)$, когда электрический вектор света $\mathbf{E}(\omega)$ поляризован вдоль оси z , и (б) для мод $E(x, y)$ при поляризации света вдоль оси $x(y)$. Штриховые линии показывают сопоставление экспериментальных частот с первопринципными расчетными значениями в верхней части рисунков. Рисунок приведен согласно статье [3] с разрешения American Physical Society

являются активными в ИК-области спектра для поляризаций $E^\omega \parallel z$ и $E^\omega \parallel x$, соответственно. В CuB_2O_4 имеются четные неполярные моды $A_1(xx, yy, zz)$ и $B_1(xx, yy)$, где в скобках указаны поляризации электрического вектора падающего и рассеянного света, и нечетные полярные моды $B_2(T_z)$ и $E(T_x, T_y)$.

Динамика решетки CuB_2O_4 изучалась в статьях [3, 37, 38] и в некоторых других. Мы рассмотрим основные результаты работы [3], в которой изучались поляризованные ИК-спектры в геометрии отражения и пропускания в диапазоне от 20 до 2500 cm^{-1} . Спектры характеризуются высоким спектральным разрешением отдельных линий, как это видно на рис. 5. Эти результаты позволили выделить все нормальные полярные колебательные моды $B_2(z)$ и $E(x, y)$ в полном соответствии с симмет-

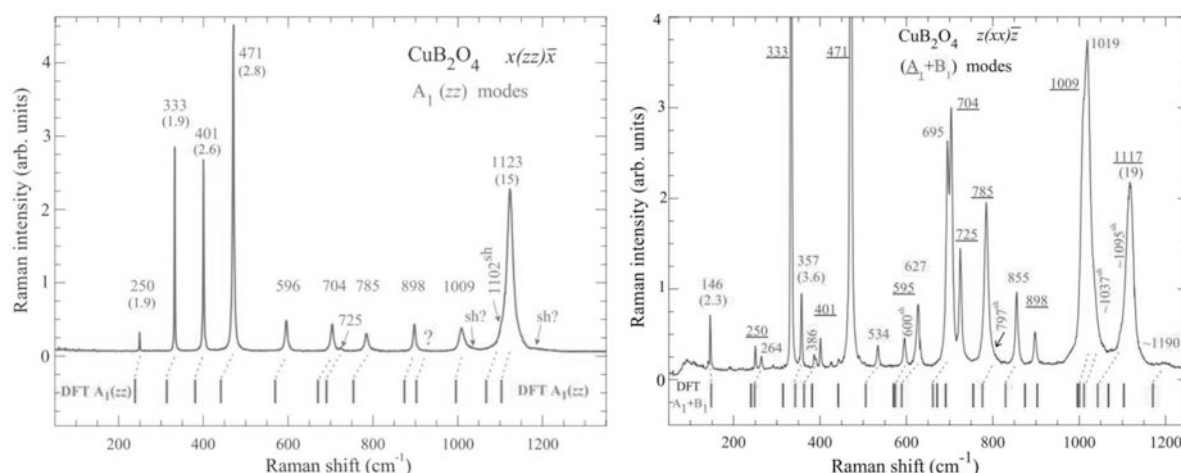


Рис. 6. (Цветной онлайн) Поляризованные спектры комбинационного рассеяния света CuB_2O_4 для полносимметричных $A_1(zz)$ мод (слева) и для $(A_1 + B_1)$ мод (справа). Вертикальные линии в нижней части рисунков показывают расчетные значения частот и их сопоставление с соответствующими экспериментальными частотами. Рисунки приведены согласно статье [3] с разрешения American Physical Society

рийным анализом. Частоты поперечных (ТО) и продольных (ЛО) оптических полярных фононов были определены из аппроксимации ИК-спектров отражения с использованием модели диэлектрической проницаемости в виде суммы затухающих осцилляторов Лоренца. Численные значения всех идентифицированных частот в виде таблиц приведены в статье [3]. Весь спектральный диапазон, в котором наблюдались колебательные моды, можно условно разбить на три области. В низкочастотной и высокочастотной областях имеется высокая плотность фононов, а в средне-частотной области фононов много меньше, и лишь выделяется интенсивный полярный $B_2(z)$ фонон в поляризации $E^\omega \parallel z$ при частоте $\omega_{\text{ТО}} = 694 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_{\text{ЛО}} = 703 \text{ см}^{-1}$. Следует еще добавить, что несколько дополнительных слабых линий в спектрах пропускания наблюдались в диапазоне $1200 - 2500 \text{ см}^{-1}$, но их симметричный анализ не проводился. Эти линии были отнесены к многофононным процессам [3].

4.2. Комбинационное рассеяние света

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были изучены в геометрии отражения, что позволило определить частоты большинства четных неполярных мод $A_1(xx, yy, zz)$ и $B_1(xx, yy)$, где в скобках указаны поляризации электрического вектора падающего и рассеянного света. Характерные спектры для $A_1(zz)$ и $(A_1 + B_1)$ КРС-мод показаны на рис. 6. Аналогичные исследования были проведены для нечетных полярных продольных ЛО мод $B_2(z)$ и $E(x, y)$. Анализ результатов

позволил высказать предположение, что несколько групп близко расположенных спектральных линий в колебательных КРС-спектрах CuB_2O_4 можно трактовать как результат давидовского расщепления, которое должно иметь место при наличии в элементарной ячейке нескольких эквивалентных молекулярных единиц [39]. Следует добавить, что роль давидовского расщепления проявляется не только в спектрах фононов, но даже более ярко в структуре электронных спектров, что будет рассмотрено в разд. 5.4.

В низкочастотной области в спектрах КРС при низких температурах наблюдалась особенность с центром при 82 см^{-1} , которая была приписана двухмагнонному рассеянию [37]. Предложенная в этой работе теоретическая модель дисперсии магнонов в соразмерной фазе CuB_2O_4 позволила сделать оценку обменного интеграла величиной $J = 33 \text{ см}^{-1}$ между ближайшими ионами в $4b$ -подсистеме.

Теоретические расчеты всех полярных и неполярных колебательных мод в центре зоны Бриллюэна для CuB_2O_4 были выполнены с использованием теории функционала плотности (DFT) [3]. Расчеты позволили достичь хорошего согласия между вычисленными частотами всех фононных мод с наблюдаемыми положениями линий в ИК- и КРС-спектрах и предложить обоснованную идентификацию всех фононных мод в центре зоны Бриллюэна. Сопоставление экспериментальных и расчетных результатов для ИК- и КРС-спектров показано на рис. 5 и 6.

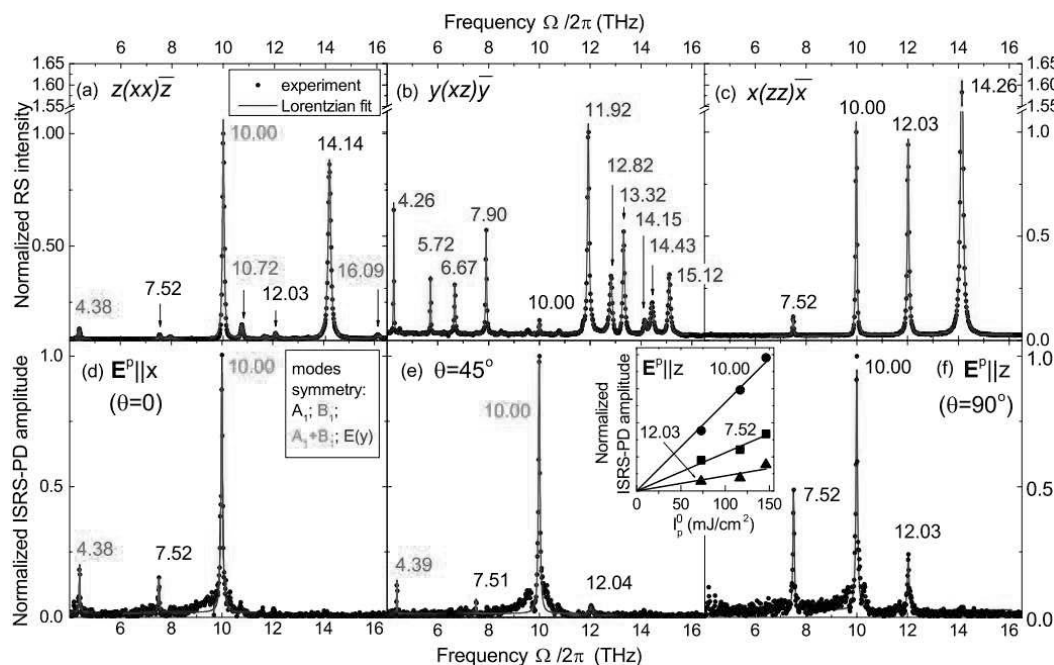


Рис. 7. (Цветной онлайн) Сопоставление экспериментальных нормированных спектров спонтанного (a, b, c) [3] и стимулированного (d, e, f) [41] КРС в CuB_2O_4 . Символами показаны экспериментальные результаты; линии показывают их аппроксимацию с использованием функций Лоренца. Цифры разных цветов обозначают частоты фононных мод с симметрией A_1 (черный), B_1 (красный) и $E(y)$ (синий). Зеленым цветом обозначены фононы обеих, A_1 и B_1 , симметрий. На вставке показаны зависимости амплитуд нескольких мод от плотности потока накачки, которые подчиняются линейным зависимостям. Рисунки приведены согласно статьям [3, 41] с разрешения American Physical Society

Недавно при изучении спектров фононов в CuB_2O_4 при высоких давлениях было установлено, что кристаллическая структура может претерпевать изменения, и это заключение было сделано на основании некоторых изменений в спектрах [40]. Несмотря на эти изменения, в рентгеновских дифракционных (XRD) картинах не было обнаружено никаких особенностей, которые можно было бы трактовать как изменения кристаллической структуры. Поэтому можно полагать, что на сегодняшний день вопрос о структурном фазовом переходе в CuB_2O_4 при изменении давления пока остается открытым.

4.3. Возбуждение когерентных фононов

Как развитие изложенных выше исследований термически возбуждаемых некогерентных четных фононов, недавно было сообщено об импульсном возбуждении в CuB_2O_4 нескольких когерентных фононных мод [41]. Это исследование позволило провести сравнение между двумя наборами результатов изучения когерентной и некогерентной фононной динамики. Исследование когерентных фо-

нонов было проведено с использованием лазерной импульсной накачки, которая позволяет реализовать процесс вынужденного, или стимулированного, комбинационного рассеяния. Этот метод получил в литературе название импульсного стимулированного комбинационного рассеяния (Impulsive Stimulated Raman Scattering, ISRS) [42], и в настоящее время он широко используется для изучения не только фононов, но и магнонов. Импульсная поляризованная лазерная накачка может возбуждать в кристалле когерентные фононы разной симметрии, что приводит к соответствующему понижению симметрии кристалла и наведению в нем короткоживущего оптического линейного двупреломления. Это короткоживущее понижение симметрии можно зарегистрировать поляризметрическими методами, как это использовалось при исследованиях линейного двупреломления, создаваемого при магнитном упорядочении или в приложенном к образцу магнитном поле [43, 44].

Из рис. 7 видно, что для спектров спонтанного некогерентного и стимулированного когерентного рассеяния можно отметить совпадения по частотам отдельных фононных мод в диапазоне от 4 до 12 ТГц. Длительности импульсов накачки в 90 фс и

зондирования в 50 фс в экспериментах по импульсному стимулированному рассеянию ограничивают максимальную частоту возбуждаемых и регистрируемых когерентных фононных мод до 12 ТГц. Кроме того, длительность импульсов накачки и зондирования определяют относительные амплитуды регистрируемых мод. Эти факторы объясняют многие различия между результатами по когерентной и спонтанной фононной динамике, поскольку во втором методе используется значительно менее интенсивная и, как правило, непрерывная лазерная накачка. Еще следует отметить хорошо выраженную асимметричность фононных откликов в стимулированных спектрах, что может служить свидетельством резонанса Фано, наблюдаемого при интерференции между узкими резонансными модами и широким нерезонансным спектральным фоном [45]. Наиболее сильно резонанс Фано проявляется на интенсивной линии при 10 ТГц. На настоящий момент роль резонанса Фано в наблюдаемой асимметрии фононных откликов остается не исследованной ни экспериментально, ни теоретически.

5. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ИОНОВ Cu^{2+}

5.1. Расщепление электронных уровней иона Cu^{2+}

Свободный ион меди Cu^{2+} имеет внешнюю вырожденную электронную оболочку $3d^9$, вырождение которой снимается в кристалле в соответствии с симметрией локального кристаллического поля [48]. В метаборате меди это поле создается ближайшими кислородными анионами O^{2-} в двух $4b$ - и $8d$ -позициях иона Cu^{2+} , в которых симметрия и сила локального кристаллического поля различны. На рис. 8 приведена схема расщепления уровней для этих двух позиций, построенная на основе экспериментальных спектров оптического поглощения (разд. 5.2.). Схема уровней $3d^9$ -орбиталей иона Cu^{2+} приведена в дырочном представлении. В левой части диаграммы показано расщепление уровней иона Cu^{2+} в позиции $4b$ (симметрия $\bar{4}$), в которой (xz) - и (yz) -состояния остаются вырожденными. В правой части показана схема состояний иона Cu^{2+} для $8d$ -позиции с более низкой симметрией (ось второго порядка 2), в которых реализуется полное расщепление на пять состояний.

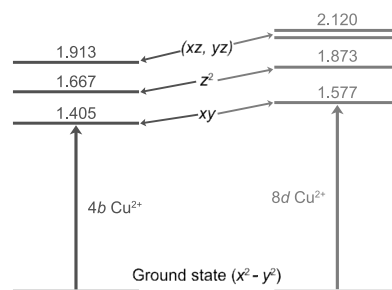


Рис. 8. (Цветной онлайн) Одноэлектронная схема расщепления $3d^9$ -орбиталей иона Cu^{2+} в приближении кристаллического поля в $4b$ - (слева) и $8d$ - (справа) подсистемах в дырочном представлении. Цифры обозначают положения уровней в эВ относительно основного состояния $(x^2 - y^2)$. Схема отличается от ранее приведенной в статьях [46, 47] перестановкой z^2 - и (yz, xz) -уровней в соответствии со схемой в монографии [48]. Экситонное представление этой схемы уровней иона Cu^{2+} рассмотрено в разд. 5.4

5.2. Поглощение в области переходов между $3d^9$ -состояниями

Поляризованные спектры поглощения CuB_2O_4 при низких температурах характеризуются исключительно насыщенной тонкой структурой в спектральном диапазоне 1.4–2.4 эВ, как показано на рис. 9. Такой насыщенный спектр можно назвать уникальным, поскольку подобной структуры спектра поглощения во всем диапазоне $3d^9$ -переходов не наблюдалось ни только в другом известном борате меди $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ [15], но, насколько нам известно, ни в каком-либо другом магнитоупорядоченном $3d^n$ -кристалле. Тем не менее, анализ показывает, что в этом сложном наборе линий можно выделить шесть наиболее узких линий, которые можно приписать к бесфононным (БФ) электронным переходам [49] в ионах Cu^{2+} в обеих $4b$ - и $8d$ -позициях в соответствии с рис. 8.

Синие узкие линии поглощения в приведенном спектре соответствуют БФ-линиям, наблюдаемым в α - и σ -спектрах, а красные узкие БФ-линии наблюдаются во всех трех типах спектров, что служит важным основанием для отнесения всех этих шести линий к той или другой позиции. Каждая БФ-линия имеет многочисленные фононные спутники, или сателлиты, число которых для некоторых переходов насчитывает более полусотни. Некоторые из этих сателлитов можно сопоставить с частотами фононов в ИК- и КРС-спектрах, приведенных в разд. 4.

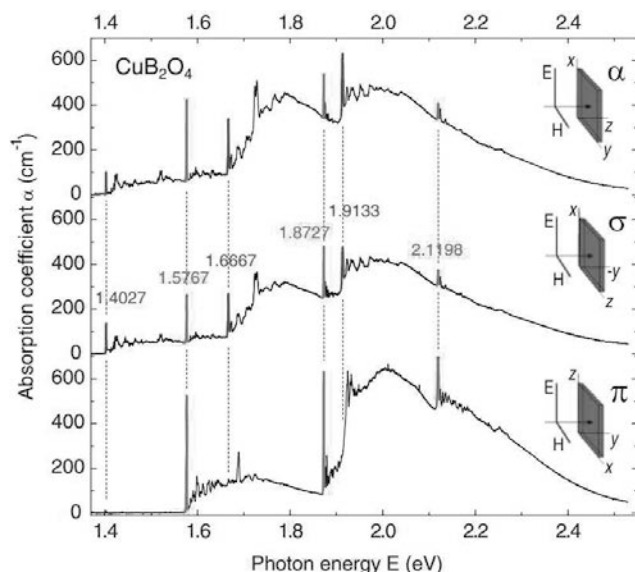


Рис. 9. (Цветной онлайн) Спектры поглощения CuB_2O_4 при $T = 5$ К в диапазоне электронных переходов между всеми $3d^9$ -состояниями иона Cu^{2+} в кристаллическом поле. Спектры приведены для трех различных ориентаций направления распространения $\mathbf{k}$ и поляризации электрического поля света $\mathbf{E}^\omega$ по отношению к кристаллографическим осям x , y и z . Сверху вниз: α -спектр ($\mathbf{k} \parallel z$, $\mathbf{E} \parallel x$); σ -спектр ($\mathbf{k} \parallel y$, $\mathbf{E} \parallel x$); π -спектр ($\mathbf{k} \parallel y$, $\mathbf{E} \parallel z$). Рисунок приведен согласно статье [47] с разрешения American Physical Society

Наблюдение трех возможных типов поляризованных спектров в одноосном кристалле CuB_2O_4 позволяет выделить вовлеченность в каждый из них конкретных вкладов от электродипольных (ЭД) и магнитодипольных (МД) переходов [50], и такой анализ говорит о существенном различии между $4b$ - и $8d$ -подсистемами. Между α - и σ -спектрами наблюдается хорошее совпадение по частотам БФ-линий и фоновых сателлитов, но лишь частичное совпадение по интенсивностям, что свидетельствует о вкладе в наблюдаемое поглощение как ЭД-, так и МД-переходов. Для переходов в $4b$ -подсистеме ионов Cu^{2+} доминирует ЭД-механизм, а вклад МД-механизма находится на уровне нескольких процентов. Это хорошо проявляется для первого БФ-перехода и его фоновых сателлитов в области 1.405–1.57 эВ, интенсивность которых в π -спектре очень слабая, на уровне единиц процентов и меньше. Для БФ-линии это более подробно обсуждается в разд. 5.4. Совсем другое поведение наблюдается для всех трех переходов в $8d$ -подсистеме, как это видно на рис. 8. Линии поглощения в этой

подсистеме присутствуют с существенным вкладом во всех трех поляризациях, но в π -спектре их интенсивность не подавляется, что наблюдается в $4b$ -подсистеме, но даже становится больше, чем в α - и σ -спектрах (см. рис. 9). Такое поведение есть явное свидетельство того, в $8d$ -подсистеме доминирует МД-вклад. Существенное различие между $4b$ - и $8d$ -подсистемами также хорошо проявляется в температурном поведении БФ-линий. При повышении температуры линии $4b$ -подсистемы уширяются и быстро исчезают выше T_N [4]. Напротив, БФ-линии $8d$ -подсистемы наблюдаются при температурах в районе 150 К, т. е. значительно выше T_N . Здесь следует напомнить, что существенно различное поведение двух подсистем наблюдается в их магнитных свойствах, когда $4b$ -подсистема упорядочивается при T_N , а $8d$ -подсистема остается лишь частично упорядоченной вплоть до самых низких температур [17].

Надежная идентификация всех шести БФ-линий в оптическом спектре CuB_2O_4 позволила сделать оценку параметров кристаллического поля для $3d^9$ -состояний иона Cu^{2+} в двух различных подсистемах. Можно предположить, что локальная симметрия иона Cu^{2+} в обеих позициях является приблизительно тетрагональной, и тогда положение уровней (рис. 8) определяется кубическим параметром Dq и тетрагональными параметрами Ds и Dt [48]. Естественно, что параметры должны быть различны для двух позиций, поскольку длины связей $\text{Cu}-\text{O}$ в них различаются [2]. С использованием последовательности уровней на рис. 8, были получены следующие значения параметров кристаллического поля в единицах эВ:

для $4b$ -ионов Cu^{2+} :

$$10Dq = 1.405(1.405), Ds = 0.311(0.331),$$

$$Dt = 0.084(0.134);$$

для $8d$ -ионов Cu^{2+} :

$$10Dq = 1.577(1.577), Ds = 0.345(0.345),$$

$$Dt = 0.099(0.148).$$

В скобках приведены значения Ds и Dt для последовательности уровней, когда состояние z^2 выше по энергии, чем состояние (xz, yz) , как это предполагалось в [47]. Существенное различие между двумя моделями наблюдается только для параметров Dt . Вопрос о том, какая из этих двух моде-

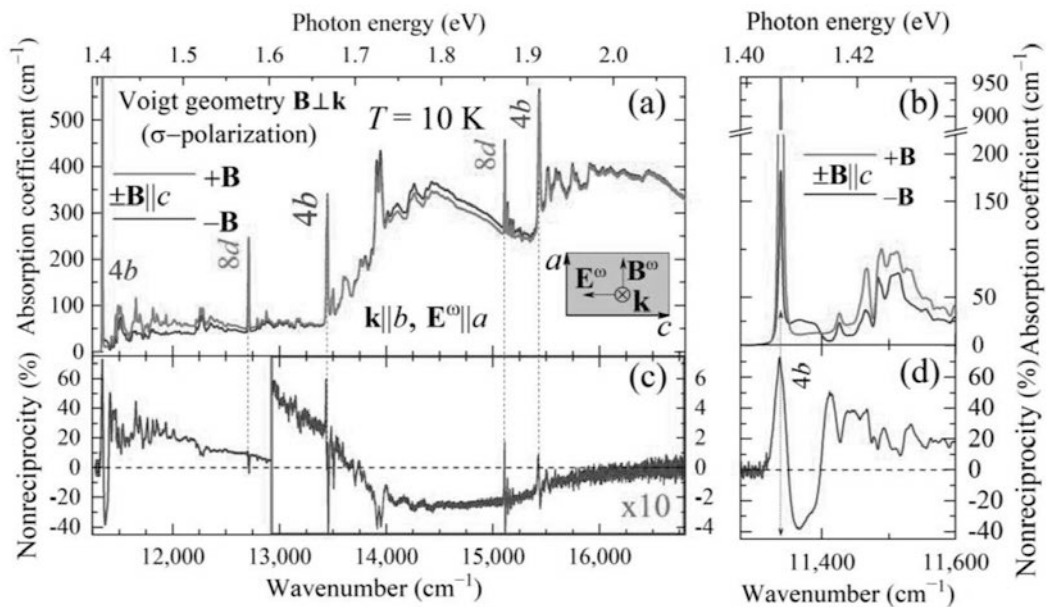


Рис. 10. (Цветной онлайн) (а, б) σ -спектры поглощения CuB_2O_4 в соразмерной фазе при $T = 10$ К в геометрии Фохта $\mathbf{k} \perp \mathbf{B}$. Поле $\mathbf{B} = \pm 0.2$ Тл направлено вдоль оси c (001) кристалла, $\mathbf{B} \parallel c$. (с) Невзаимность как разность коэффициентов поглощения для противоположных направлений поля. (д) Невзаимность в области первого перехода в увеличенном масштабе. Рисунки приведены согласно статье [4] с разрешения MDPI

лей более адекватна, может быть решен в экспериментах с более высоким спектральным разрешением, как это было исследовано на первом переходом (см. разд. 5.4.). С использованием полученных параметров в качестве контрольных значений, была проведена оценка параметров Dq , Ds и Dt в рамках модели кристаллического поля для некоторых других купратов с различной длиной связи Cu-O . В частности, был проведен анализ расщепления $3d^9$ -уровней в La_2CuO_4 , Nd_2CuO_4 , CuGeO_3 , $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ и $\text{Cu}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ [47].

Электронные переходы между $3d^9$ -состояниями иона Cu^{2+} с фононными повторениями занимают спектральную область приблизительно до 2.4 эВ. Выше по энергии имеется окно прозрачности в диапазоне 2.4–4.0 эВ, которое определяет голубой цвет монокристаллов CuB_2O_4 [47]. Край оптический поглощения был недавно исследован с использованием спектроскопической эллипсометрии [51]. В статье сообщается, что край поглощения можно трактовать как следствие прямого перехода с переносом электрона из $2p$ -состояний ионов кислорода в $3d^9$ -состояния ионов меди при энергии ~ 3.88 эВ. В структуре края поглощения оказалось возможным выделить две интенсивные полосы поглощения около 4.49 и 5.90 эВ.

5.3. Невзаимность оптического поглощения

В разд. 3.2. был проведен общий симметричный анализ взаимного и невзаимного распространения и поглощения света в CuB_2O_4 на основе решений уравнений Максвелла без учета конкретной электронной структуры иона Cu^{2+} , а только с учетом симметрии кристаллической и магнитной структур. Спектральные проявления невзаимности в CuB_2O_4 в области электронных переходов рассматривались в работах [4, 52, 53]. В этом разделе мы рассмотрим результаты экспериментального исследования невзаимности по работе [4]. Поглощение изучалось в широком спектральном интервале, включающем все $3d^9$ -электронные переходы в обеих $4b$ - и $8d$ -подсистемах иона Cu^{2+} . Теоретический анализ был проведен для первого экситонного перехода в $4b$ -подсистеме в районе 1.405 эВ.

Общий вид спектра поглощения в соразмерной фазе при $T = 10$ К в широкой спектральной области приведен на рис. 10. Спектр показан в области, включающей все электронные переходы в обеих $4b$ - и $8d$ -подсистемах (кроме $8d$ -перехода при 2.12 эВ). Направления распространения света, ориентация поляризации и направления магнитного поля указаны на вставках. Оптическая невзаимность, или в данном случае разность коэффициентов по-

глошения для противоположных направлений поля, показана на рис. 10(с). Сначала следует отметить, что спектральная зависимость характеризуется широким нерезонансным фоном во всей области со сменой знака вблизи ~ 1.7 эВ, и на этом фоне хорошо проявляются узкие резонансные особенности в области экситонных переходов в обеих $4b$ - и $8d$ -подсистемах. Особо можно отметить «гигантскую» невзаимность в области первого экситонного перехода в $4b$ -подсистеме в районе 1.405 эВ, достигающую более 60%. Из рис. 10(d) видно, что этот переход также имеет сателлит с большой невзаимностью противоположного знака на уровне 40% при более высокой энергии, который приписывается магнону [4]. Для других БФ-переходов структура невзаимности носит сложный знакопеременный характер, что требует дальнейшего экспериментального и теоретического исследования.

Подробный теоретический анализ оптического поглощения и невзаимности был проведен для первого экситона в области 1.405 эВ [4]. Анализ показал, что основным механизмом возникновения невзаимности является интерференция между ЭД- и МД-вкладами в экситонное поглощение. В заключении этого раздела можно сказать, что наблюдение в борате меди БФ-линий поглощения на всех электронных переходах в обеих $4b$ - и $8d$ -подсистемах иона Cu^{2+} открывает уникальные возможности для проведения детальных экспериментальных исследований поглощения с использованием спектроскопии высокого разрешения, и на основе этих результатов могут быть разработаны теоретические модели невзаимности для всех экситонных переходов, в том числе в различных коллинеарных и более сложных неколлинеарных магнитных фазах CuB_2O_4 (см. рис. 2).

5.4. Экситоны Френкеля

В этом разделе рассматриваются результаты исследования оптического поглощения в CuB_2O_4 во внешнем магнитном поле с использованием аппаратуры с высоким спектральным разрешением. Эти исследования показали, что одноэлектронная модель структуры $3d^9$ -состояний в кристаллическом поле (разд. 5.2.) явно не достаточна для описания тонкой структуры линий поглощения и их расщепления в магнитном поле.

Теория кристаллического поля находит широкое применение и позволяет дать обоснованное объяснение спектров в тех случаях, когда $3d^n$ -ионы находятся в кристалле в виде примесей, взаимодействием

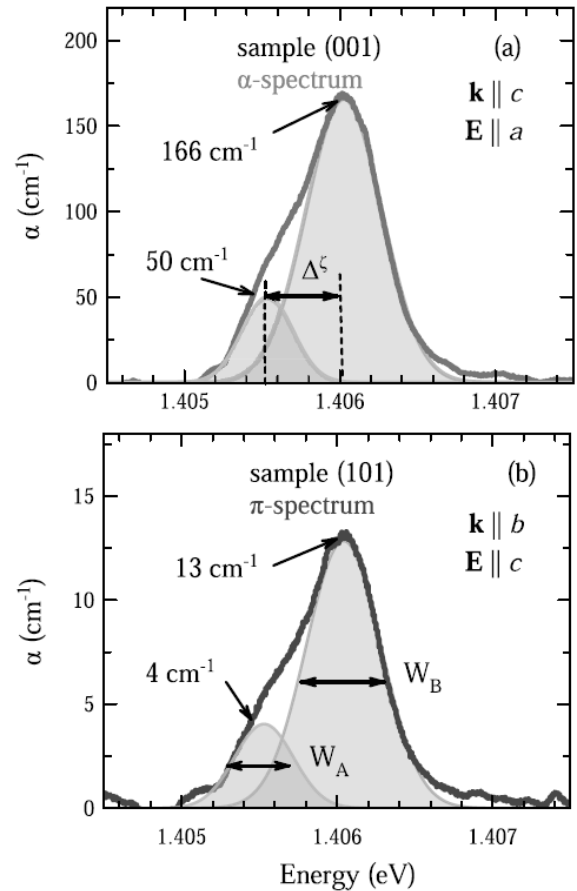


Рис. 11. (Цветной онлайн) Поляризованные α -спектры (а) и π -спектры (б) поглощения CuB_2O_4 при $T = 1.6$ К в нулевом внешнем магнитном поле в области перехода из основного ($x^2 - y^2$) в первое возбужденное (xy) состояние ионов Cu^{2+} в $4b$ -позициях. Закрашенные зеленым и синим цветом области соответствуют гауссовой форме линий, их полуширины обозначены как $W_{A(B)}$. Дублетное расщепление, отнесенное к возбужденному состоянию, обозначено как $\Delta\zeta$. Рисунки приведены согласно статье [60] с разрешения American Physical Society

между которыми можно пренебречь [48]. Эта теория также оказывается правомерной, когда линии поглощения уширены из-за сильной ковалентности связей между эквивалентными магнитными ионами в элементарной ячейке, и следовательно, тонкая структура оказывается скрытой в ширине линий поглощения. Тонкая структура спектров характерна для фторидных $3d^n$ -антиферромагнетиков, когда взаимодействие между магнитными ионами носит преимущественно ионный характер, и некоторых оксидных антиферромагнетиков. Вопросы тонкой структуры спектров магнитных диэлектриков, их строгой интерпретации и проявляющегося в некоторых случаях давидовского расщепления в рамках

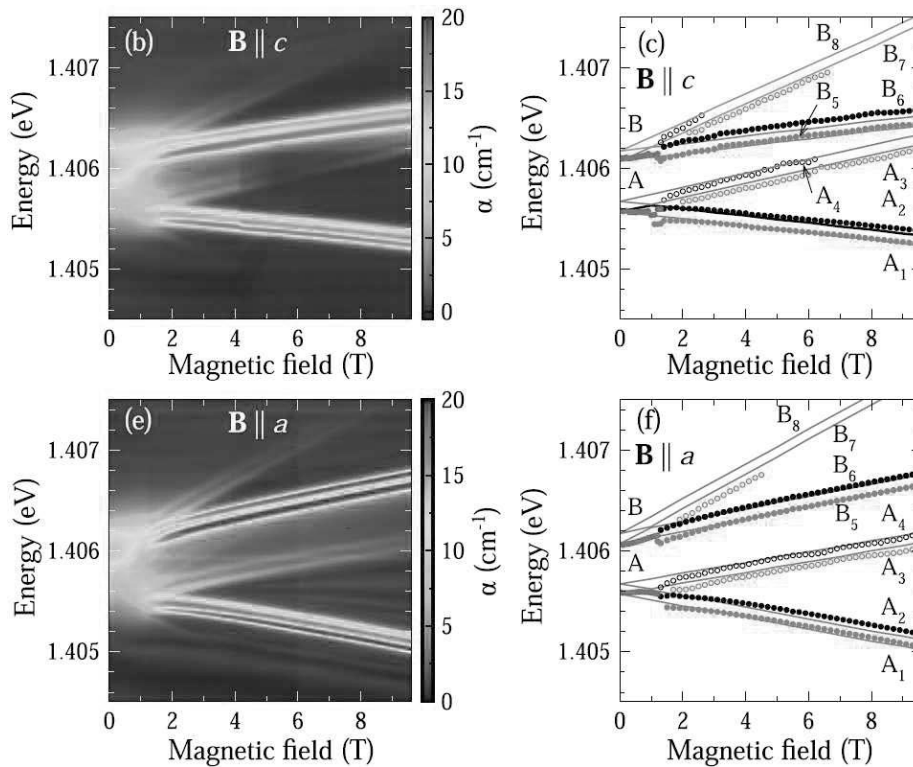


Рис. 12. (Цветной онлайн) Сдвиги и расщепления π -линий поглощения образца (101) при $T = 1.6$ К в области оптических переходов между основным ($x^2 - y^2$) и первым возбужденным состоянием (xy) в $4b$ -подсистеме ионов Cu^{2+} . Результаты на панелях (b) и (c) получены в конфигурации $\mathbf{B} \parallel c(z)$; на панелях (e) и (f) в конфигурации $\mathbf{B} \parallel a(x)$. Сплошные линии на панелях (c) и (f) показывают результаты расчетов экситонных состояний Френкеля в магнитном поле, выполненных на основе разработанной теории [60]. Рисунки приведены согласно статье [60] с разрешения American Physical Society

экситонной модели рассматривались в ряде оригинальных и обзорных статей [54–59]. В этих работах обсуждались по большей части материалы на основе ионов Mn^{2+} и Cr^{3+} , но ион Cu^{2+} , насколько нам известно, ни в этих, ни в других работах не фигурировал.

Экспериментальное исследование тонкой структуры спектров поглощения в CuB_2O_4 было проведено в области первого электронного перехода вблизи 1.405 эВ в $4b$ -подсистеме иона Cu^{2+} [60], и в этой же статье была предложена микроскопическая теория в рамках экситонной модели. Диаграмма на рис. 8 показывает, что в одноэлектронном приближении поглощение определяется оптическим переходом между двумя синглетными ($x^2 - y^2$)- и (xy)-состояниями, и следовательно, в приближении теории кристаллического поля линия поглощения должна быть синглетной. Однако измерения в области этого перехода с высоким спектральным разрешением показали, что линия поглощения имеет дублетную структуру (рис. 11). Дублетная структура этой линии поглощения ранее отмечалась в статье [61] и предпо-

жительно была объяснена как результат давидовского расщепления в модели примитивной ячейки ($Z/2 = 6$), содержащей два $4b$ иона Cu^{2+} . Теоретико-групповой анализ экситонов в CuB_2O_4 в центре зоны Бриллюэна также в модели примитивной ячейки был проведен в работе [62].

Исследования поляризованных спектров поглощения были проведены для α -конфигурации при $\mathbf{k} \parallel c(z)$ и $\mathbf{E}^\omega \parallel a(x)$ на образце с ориентацией (001), т.е. при распространении света вдоль оптической оси (рис. 11 (a)). Измерения π -спектров в геометрии $\mathbf{k} \parallel b(y)$ и $\mathbf{E}^\omega \parallel c(z)$ проводились на образце с ориентацией (101) (рис. 11 (b)). Коэффициенты поглощения в соответствующих спектрах различаются более чем на порядок, как отмечено на этом рисунке. Согласно правилам отбора, α -спектры отражают ЭД-переходы, а π -спектры — МД-переходы [50, 60]. Наблюдаемое дублетное расщепление БФ-линии представляется неожиданным в одноэлектронной модели кристаллического поля, поскольку эта линия соответствует оптическому переходу между двумя невырожденными состояниями иона Cu^{2+} , и следова-

тельно, в нулевом магнитном поле линия поглощения должна быть синглетной. В большинстве магнитоупорядоченных кристаллов бесфононные линии поглощения широкие, или даже они вообще отсутствуют, и поэтому взаимодействие между эквивалентными ионами в элементарной ячейке не проявляется. Если же БФ-линии поглощения достаточно узкие, то тогда при интерпретации спектров необходимо учитывать взаимодействие между эквивалентными ионами в элементарной ячейке кристалла, которое может найти проявление в виде давидовского расщепления [39].

Исследование было проведено на переходе между основным и первым возбужденным состоянием в районе 1.4056–1.4062 эВ в магнитном поле B вдоль главных кристаллографических осей $a(x)$ и $c(z)$, и результаты показаны на рис. 12. Здесь панели (b) и (e) представляют собой контурные рисунки, где интенсивность поглощения кодируется разными цветами. Экспериментальные зависимости максимумов линий поглощения от магнитного поля как следствие эффекта Зеемана показаны символами на панелях (b) и (e). Контурные рисунки наглядно показывают, что картина расщепления в слабых полях размыта и позволяет говорить только о наличии двух линий поглощения, как это также видно на рис. 11. Размытость линий в слабых полях можно связать с существованием различных магнитных фаз в соответствии с магнитной фазовой диаграммой на рис. 2 [18]. В магнитном поле больше $B \sim 1.4$ Тл происходит резкое изменение спектра и наблюдается четкое расщепление дублета на восемь линий. Этот результат ставит важный вопрос — почему при наличии в элементарной ячейке четырех ионов Cu^{2+} в $4b$ -позиции наблюдается восемь линий в зеемановских спектрах? Сам по себе экспериментальный результат не может дать ответ на этот вопрос.

Ответ на вопрос о числе линий и их расщеплении для перехода в области 1.4056–1.4062 эВ был получен в результате микроскопического теоретического анализа в модели экситонов Френкеля [63], связанных с основным и первым возбужденным состоянием $4b$ -ионов Cu^{2+} . В рамках этой модели количество экситонов определяется наличием четырех ионов Cu^{2+} в элементарной ячейке с дважды вырожденным спиновым состоянием $S = 1/2$ иона $3d^9$ [60]. Теоретический анализ показал, что энергии френкелевских экситонов определяются обменным взаимодействием ионов Cu^{2+} величиной ~ 0.5 мэВ ($\sim 4 \text{ см}^{-1}$) в возбужденном (xy)-состоянии с окружающими ионами Cu^{2+} . Для учета такого взаи-

модействия необходимо сделать переход от модели кристаллического поля, рассмотренной в разд. 5.2, к экситонной модели. Давыдовское расщепление величиной 0.12 мэВ ($\sim 1 \text{ см}^{-1}$) имеет место уже в нулевом магнитном поле (рис. 11), и его величина не зависит от поля для всех четырех зеемановских групп линий (рис. 12). Таким образом, трактовка БФ-линий поглощения в спектрах поглощения $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_4$ и их поведение в магнитном поле получают обоснованное объяснение при рассмотрении этих линий как френкелевских экситонов. Представляет большой интерес проведение экспериментов и разработка теоретических моделей для других экситонных переходов в обеих $4b$ - и $8d$ -подсистемах ионов Cu^{2+} .

6. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Фотолюминесценция (ФЛ) в магнитоупорядоченных кристаллах является очень редким явлением по причине так называемого концентрационного гашения, и поэтому сравнительно сильная ФЛ наблюдалась фактически лишь в единичных случаях. Эффект подавления ФЛ в диэлектриках при 100%-концентрации магнитных ионов наиболее сильно проявляется для $3d^n$ -ионов переходных металлов из-за сильного межионного взаимодействия, когда имеет место эффективная передача оптического возбуждения между одинаковыми центрами. Хорошим примером такого подавления является магнитный $3d^3$ -ион Cr^{3+} в рубине, т.е. в кристалле сапфира Al_2O_3 , где этот ион выступает в роли примеси. При малых концентрациях Cr^{3+} ФЛ настолько сильная, что это позволило впервые получить на этих кристаллах лазерную генерацию [64]. Но при 100%-концентрации ионов Cr^{3+} в изоструктурном антиферромагнетике Cr_2O_3 люминесценция крайне слабая [65].

Анализ ФЛ в магнитоупорядоченных кристаллах проводился в нескольких обзорах [56–59, 65, 66]. Взаимодействие между магнитными ионами приводит к тому, что поглощение и ФЛ происходит не за счет одиночных изолированных друг от друга примесных ионов в кристаллах с их малой концентрацией, а определяются взаимодействием света со всем ансамблем эквивалентных ионов. В этом случае соответствующие коллективизированные электронные состояния следует рассматривать как экситоны, которые характеризуются волновым вектором $\mathbf{k}$ [36, 39, 58]. Исследования ФЛ в магнитоупорядоченных материалах немногочисленны по причине того, что ФЛ наблюдалась лишь в немногих

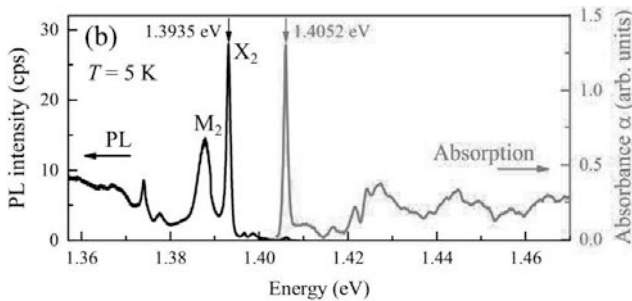


Рис. 13. (Цветной онлайн) Спектр ФЛ (слева, черная линия) и σ -спектр поглощения (справа, красная линия) в CuB_2O_4 в геометрии $\mathbf{k} \perp \mathbf{c}$, $\mathbf{E}^\omega \perp \mathbf{c}$ в диапазоне энергий оптического перехода ниже 1.405 эВ в $4b$ -подсистеме при $T = 5$ К. Рисунок приведен согласно статье [68] с разрешения American Physical Society

материалах, и некоторые примеры были рассмотрены в приведенных выше обзорах и монографиях. Еще следует добавить, что возможна как собственная (intrinsic) экситонная ФЛ, так и ФЛ, обусловленная локализованными состояниями, которые могут наблюдаться в антиферромагнитных диэлектриках, легированных примесными ионами [67].

Насколько нам известно, среди этих работ не было никаких сообщений о наблюдении ФЛ в магнитоупорядоченных кристаллах на основе иона Cu^{2+} , и поэтому обнаружение интенсивной ФЛ в CuB_2O_4 в широком спектральном диапазоне было достаточно неожиданным [52, 68, 69]. В этом разделе мы рассмотрим некоторые результаты по ФЛ в CuB_2O_4 , полученные с использованием аппаратуры с высоким спектральным разрешением [68]. Спектр ФЛ возбуждался при фотонной энергии $E_{\text{exc}} = 1.45$ эВ, т.е. выше первого экситонного перехода в $4b$ -подсистеме ионов Cu^{2+} в области 1.4052 эВ. Отметим, что при выборе такой энергии возбуждения реализуется селективная накачка только $4b$ -подсистемы (см. спектр поглощения на рис. 8, 9). Стрелки и цифры на рис. 13 отмечают положение бесфононной линии поглощения для перехода между основным состоянием ($x^2 - y^2$) и первым возбужденным состоянием (xy) (рис. 8). Линия X_2 (1.3935 эВ) в ФЛ соответствует экситонному переходу в спектре поглощения (1.4052 эВ). Разность энергии между линиями X_2 и M_2 соответствует энергии магнона. Показанный справа на рис. 13 спектр поглощения начинается с БФ-линии, обсуждавшейся выше в разд. 5.2. Интенсивная ФЛ наблюдалась только в области первой по энергии линии поглощения, и на рис. 13 показан соответствующий спектр при $T = 5$ К. Сопоставление этих двух спек-

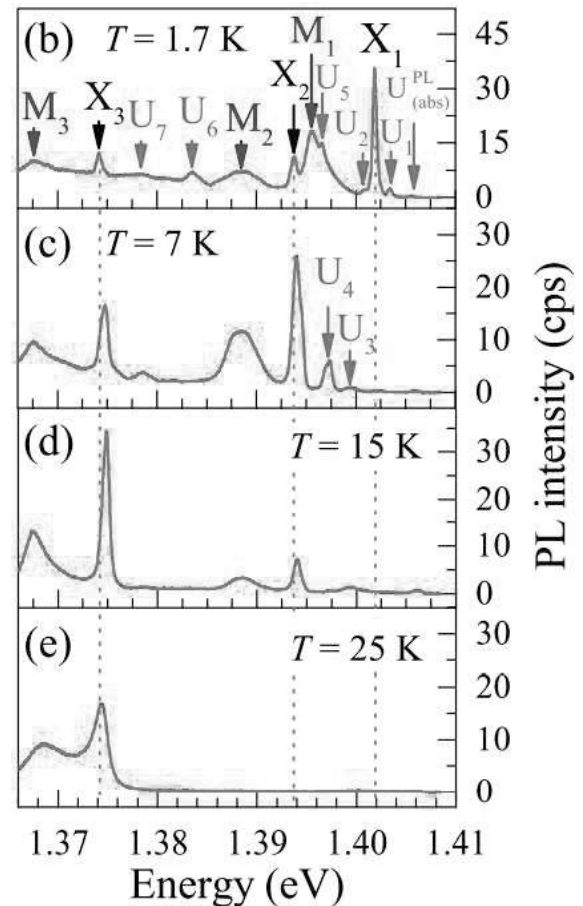


Рис. 14. (Цветной онлайн) Температурные зависимости спектров ФЛ в широком спектральном диапазоне при нескольких температурах от 1.7 до 25 К. При низкой температуре спектры характеризуются богатой структурой, но при повышении температуры структура становится более простой. Рисунок приведен согласно статье [68] с разрешения American Physical Society

тров с учетом их зеркального отражения друг от друга свидетельствует об большом различии между ними. В спектре поглощения БФ-линия сопровождается богатой структурой фононных сателлитов (см. также рис. 9), но в спектре ФЛ картина совсем другая, что рассматривается ниже.

Спектры ФЛ в виде множества отчетливых линий различной формы и интенсивности были зарегистрированы в диапазоне от 1.4052 до 1.3 эВ, а при более низких энергиях наблюдалась широкая бесструктурная полоса ФЛ вплоть до 1.2 эВ. В диапазоне от 1.4052 до 1.36 эВ спектры ФЛ приведены на рис. 14, из которого видно, что изменение температуры от 1.7 до 25 К приводит к радикальным перестройкам спектров. Наиболее богатая структура наблюдается при $T = 1.7$ К, которую можно связать

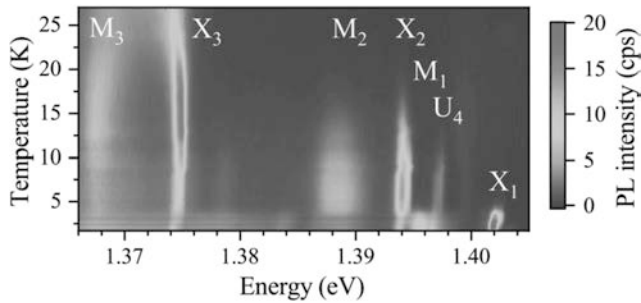


Рис. 15. Карта температурных изменений ФЛ в спектральном диапазоне от экситонной линии X_1 в спектре поглощения при 1.4052 эВ до экситон-магнонной пары X_3 (1.374 эВ)– M_3 (1.367 эВ), интенсивность которой растет в диапазоне $T = 10$ –20 К. Рисунок приведен согласно статье [68] с разрешения American Physical Society

с эмиссией от различных локализованных состояний, связанных с ионом Cu^{2+} . Эмиссия начинается со слабой линии при 1.4052 эВ, соответствующей БФ-линии в спектре поглощения ($U_{\text{abs}}^{\text{PL}}$). На рис. 14 стрелками X_i помечены линии, которые можно связать с ФЛ локализованных экситонов, а стрелки M_i отмечают положения соответствующих локализованных магнонов. Стрелками U_i помечены линии, которые можно приписать локализованным фононам. Уже при $T = 7$ К спектр ФЛ становится более простым и происходит перераспределение относительных интенсивностей между отдельными линиями. Дальнейшее повышение температуры приводит к исчезновению некоторых линий в спектрах, но даже при $T = 15$ К хорошо различимы группы линий X_2 – M_2 и X_3 – M_3 , связанные с экситон-магнонными парами.

Температурные изменения интенсивностей и положения различных локализованных состояний в спектре ФЛ наглядно показаны на рис. 15 в виде контурной карты. При повышении температуры хорошо прослеживается удлинение времени жизни различных экситон-магнонных пар. Пара X_1 – M_1 , соответствующая не примесной, а собственной люминесценции, сохраняется лишь при очень низких температурах и быстро исчезает около $T = 5$ К. Пара X_2 – M_2 наблюдается вплоть до температуры $T_N = 21$ К, а наиболее интенсивная пара X_3 – M_3 сохраняется даже при $T = 25$ К, т.е. заметно выше T_N , а возможно, сохраняется и при еще более высокой температуре. Такое поведение глубоких экситон-магнонных пар можно трактовать как удлинение их времени жизни при удалении от экситонной линии поглощения при 1.4052 эВ.

Эти исследования ФЛ в CuV_2O_4 с высоким спектральным разрешением в температурном интервале от 1.7 до 25 К позволили построить энергетическую диаграмму нескольких связанных экситон-магнонных состояний локальных центров вокруг магнитного иона Cu^{2+} (см. рис. 15 в статье [68]). Важным обоснованием для построения такой диаграммы было изучения временных зависимостей релаксации этих состояний в диапазоне от единиц микросекунд в мелких локальных центрах до сотен наносекунд в глубоких центрах, и многие детали этих исследований подробно рассмотрены в статье [68].

7. ВТОРАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ГАРМОНИКА

В предыдущих разделах рассматривались результаты по линейным по интенсивности процессам взаимодействия света с CuV_2O_4 . В этом разделе будут обсуждаться нелинейные процессы, а именно генерация второй оптической гармоники (ГВГ). ГВГ представляет собой нелинейно-оптический когерентный процесс, в котором фотоны лазерной импульсной накачки в результате взаимодействия с нелинейным материалом образуют новые фотоны с удвоенной частотой, и следовательно, с удвоенной энергией [71, 72]. Наибольший интерес для изучения и практического использования ГВГ представляют кристаллы или структуры без центра инверсии, так как в них этот процесс разрешен в ЭД-приближении. Для практических применений в первую очередь интерес представляют оптически прозрачные кристаллы и структуры, когда нет поглощения ни на частоте накачки, ни на частоте ГВ, т.е. процесс ГВГ является нерезонансным. Напротив, для исследований электронных и магнитных структур различных материалов с использованием ГВГ наибольший интерес представляют резонансные процессы, когда или частота накачки, или частота ГВГ, или даже обе вместе, находятся в резонансе с электронными (экситонными) возбуждениями [73–77]. Резонансные процессы ГВГ в большинстве случаев являются более эффективными, чем нерезонансные.

Кристаллическая структура CuV_2O_4 не имеет центра инверсии (точечная группа $\bar{4}3m$), что в первую очередь снимает запрет с наиболее сильных оптических ЭД-процессов. ЭД-механизм открывает интересные возможности для резонансных проявлений ГВГ на очень богатой структуре экситонных, экситон-магнонных и экситон-фононных линий

в спектрах поглощения в обеих $4b$ - и $8d$ -подсистемах иона Cu^{2+} (см. рис. 8). Но наряду с этим процесс ГВГ возможен в МД- и квадрупольном (КП) приближениях [71, 72]. Хотя два последних механизма, как правило, менее эффективны в сравнении с ЭД-механизмом, тем не менее они могут реализоваться в тех случаях, когда ЭД-механизм ослаблен или запрещен по соображениям симметрии, в то время как МД- и КП-механизмы могут быть разрешены [73–77]. Конечно, возможны случаи, когда несколько механизмов разрешены одновременно и могут интерферировать между собой, и некоторые примеры будут рассмотрены ниже.

На рис. 16 схематично показан процесс ГВГ в случае экситонного перехода между основным и первым возбужденным состоянием $4b$ -иона Cu^{2+} в CuB_2O_4 . В работах [46, 74] метод ГВГ был применен для установления корреляций между резонансным оптическим поглощением на экситонных переходах и спектрами ГВГ, а также для изучения магнитной фазовой диаграммы CuB_2O_4 . Важным результатом этих исследований было то, что фазовая диаграмма сильно изменяется в магнитном поле, причем по-разному при ориентации магнитного поля величиной до $B = 7$ Тл вдоль основных кристаллографических направлений. Впоследствии магнитная фа-

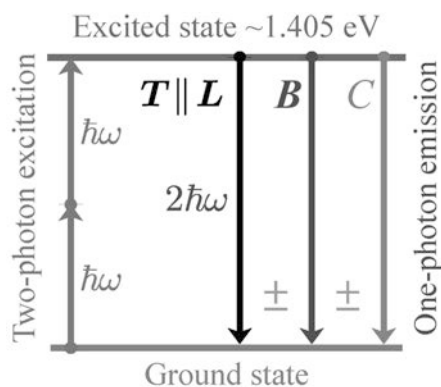


Рис. 16. (Цветной онлайн) Схематическая диаграмма когерентных процессов ГВГ на оптическом переходе между основным и возбужденным состоянием $4b$ ионов Cu^{2+} , когда два $\hbar\omega$ фотона накачки преобразуются в одиночный фотон излучения с частотой $2\hbar\omega$. Вертикальные стрелки обозначают кристаллический C -механизм и B -механизм, наводимый магнитным полем. Стрелка $T \parallel L$ обозначает тороидно-антиферромагнитный $T - L$ механизм ГВГ, который может реализоваться в CuB_2O_4 . Знаки $\pm$ показывают возможность синфазной и противофазной интерференции между разными механизмами, соответственно. Рисунок приведен согласно статье [70] с разрешения American Physical Society

зовая диаграмма изучалась в нескольких работах, и ссылки на многие из них приведены в статье [18], в которой подробно была изучена эта диаграмма. Исследования ГВГ в работах [46, 74] были выполнены с использованием 5 нс лазерных импульсов. Последующее применение фемтосекундных методик для исследований резонансных проявлений ГВГ позволило значительно расширить возможности метода для изучения электронных и магнитных структур, причем как по чувствительности, так и по спектральному разрешению, что в итоге позволило значительно углубить понимание связи между экситонными состояниями и их проявлением в ГВГ спектрах.

Фемтосекундная методика была применена для изучения ГВГ в CuB_2O_4 в работах [70, 78], и ниже мы рассмотрим основные результаты спектроскопического исследования согласно статье [70]. На рис. 17 приведены результаты при распространении света в направлении $\mathbf{k} \parallel y$ при двух температурах. При $T = 4.0$ К изменение направления магнитного поля на противоположное приводит к существенному изменению всей структуры спектра ГВГ. Например, для линии 1.4062 эВ изменение интенсивности достигает почти 100%, что позволяет говорить о гигантской невязности. В спектрах ГВГ хорошо различимы четыре интенсивные линии, или точнее две пары дублетов, но имеются еще две слабые пары дублетов. И действительно, исследование линейного по интенсивности поглощения на френкелевских экситонах в этой же спектральной области говорит о том, что линий действительно больше, как было показано выше на рис. 12 [60]. Можно заключить, что две пары интенсивных линий в спектрах ГВГ на рис. 17 соответствуют двум интенсивным дублетам экситонов в спектрах поглощения на рис. 12.

Следует обратить внимание на то, что, с одной стороны, имеется хорошее согласие по спектральному положению отдельных линий в двух типах спектров, но с другой стороны, такое заключение не применимо в отношении соответствующих интенсивностей. Более того, интенсивности ГВГ линий существенно зависят от знака поля, как показано на рис. 17, т. е. имеет место полевая невязность, которая в спектрах поглощения не наблюдалось. Такое важное различие можно предположительно связать с тем, что в случае не когерентного поглощения имеет место суммирование интенсивностей, обусловленных разными механизмами, а в случае когерентной ГВГ имеет место интерференция, которая может быть как синфазной, так и противофазной. При повышении температуры от $T = 4.0$ К до $T = 12.5$ К характер спектральной зависимости су-

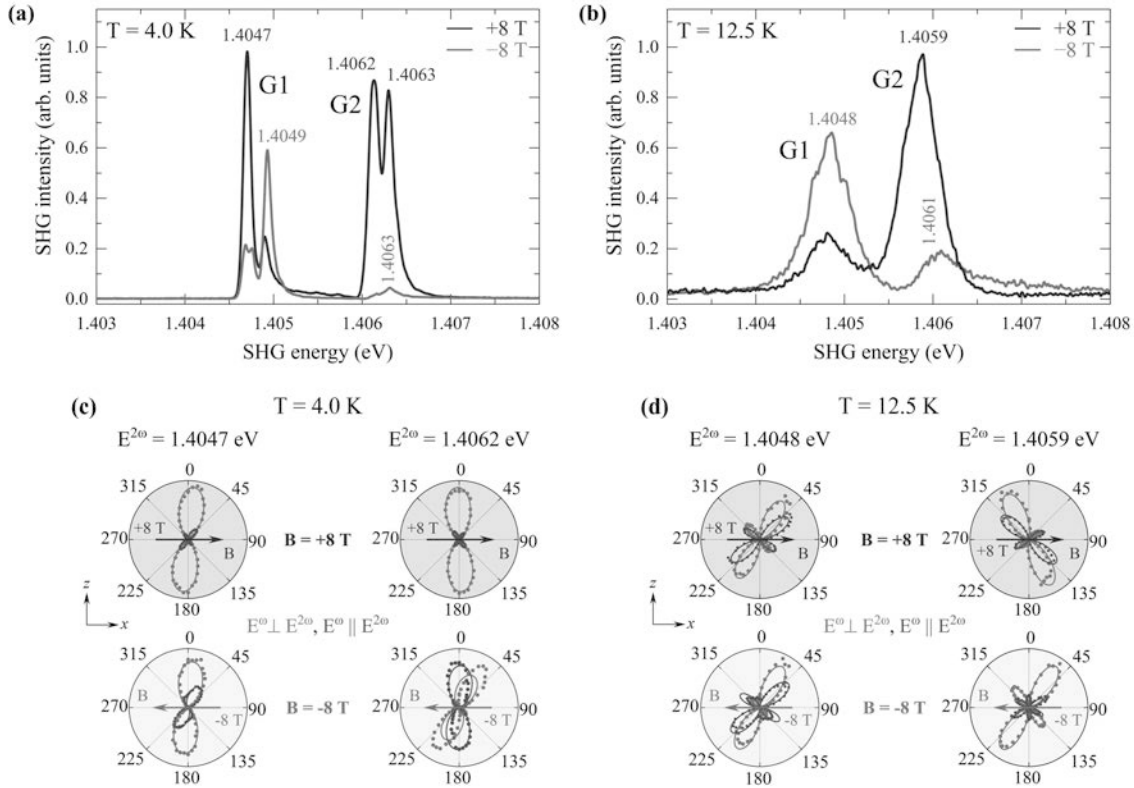


Рис. 17. (Цветной онлайн) Спектральные зависимости невязимной ГВГ в CuB_2O_4 , измеренные для образца в (xz) -плоскости при распространении света вдоль направления k_y , поляризации накачки E_z^ω и температурах $T = 4.0$ К (а) и $T = 12.5$ К (б). Розовые и фиолетовые зависимости ГВГ были измерены для противоположных направлений магнитного поля. Красные и синие азимутальные зависимости (с) и (д) соответствуют поляризациям $\mathbf{E}^\omega \perp \mathbf{E}^{2\omega}$ и $\mathbf{E}^\omega \parallel \mathbf{E}^{2\omega}$, соответственно. Рисунок приведен согласно статье [70] с разрешения American Physical Society

щественно изменяется, но невязимность остается хорошо выраженной. Светло-зеленые и желтые вставки показывают вращательные диаграммы анизотропии двух групп G1 и G2 сигналов ГВГ для двух основных комбинаций поляризации накачки и ГВГ и для противоположных магнитных полей, соответственно.

Симметричный анализ нелинейных восприимчивостей показал (см. дополнительный материал к статье [70]), что кристаллографический ЭД C -вклад в ГВГ отсутствует при нормальном падении луча света накачки на ориентированную пластинку CuB_2O_4 . В геометрии $\mathbf{B} \parallel x$ для объяснения наблюдаемой невязимности необходимо привлечь интерференцию двух источников ГВГ, показанных на рис. 16. Первый связан с внешним магнитным полем,

$$E_x^{2\omega} \propto (E_z^\omega)^2 B_x,$$

а второй — с тороидным моментом [79,80]

$$\mathbf{E}^{2\omega} \propto (E_z^\omega)^2 \mathbf{T}.$$

В отсутствие магнитного поля антиферромагнитные спины $4b$ -ионов Cu^{2+} направлены по осям типа $[110]$ в случае однодоменного образца, и тогда тороидный момент в CuB_2O_4 , согласно [70], равен

$$\mathbf{T} = L_y \mathbf{x} - L_x \mathbf{y}. \quad (3)$$

Из этого выражения следует, что тороидный момент $\mathbf{T}$ максимален при ориентации вектора $\mathbf{L}$ вдоль кристаллографической оси $[110]$, но он обращается в нуль при ориентации вдоль оси $[010]$ при вращении в плоскости (001) . При дальнейшем вращении тороидный момент $\mathbf{T}$ меняет знак, т.е. имеет место периодическое изменение величины и знака $\mathbf{T}$ по синусоидальному закону двойного угла вращения $\mathbf{T}$.

В применении к CuB_2O_4 невязимность описывается выражением

$$|E^{2\omega}(\mathbf{B})|^2 - |E^{2\omega}(-\mathbf{B})|^2 \propto B_x T_x |E_z^\omega|^4. \quad (4)$$

Это выражение показывает, что сигнал ГВГ изменяется при переключении магнитного поля на противоположное направление, т.е. возникает невязим-

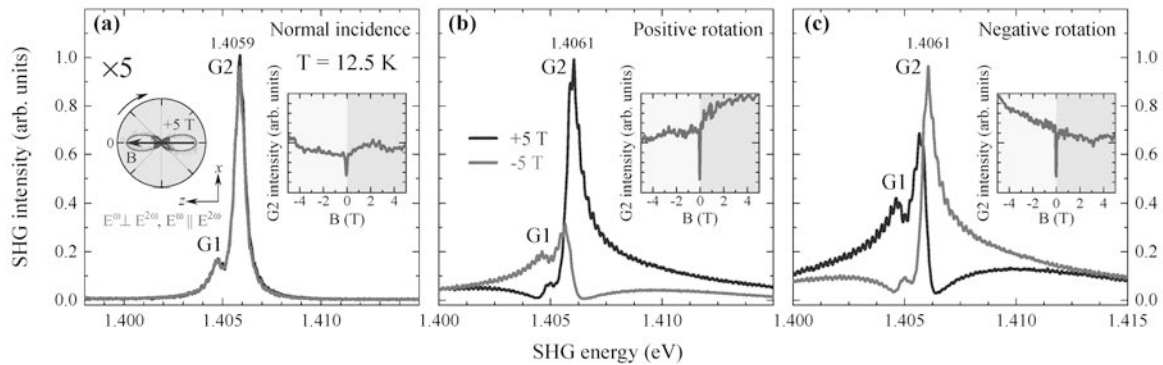


Рис. 18. (Цветной онлайн) Спектры ГВГ в (xz) -пластинке CuB_2O_4 при (а) нормальном падении $\mathbf{k} \parallel y$ в геометрии Фохта, $\mathbf{E}^\omega \parallel z$, $\mathbf{E}^\omega \perp \mathbf{E}^{2\omega}$ в магнитном поле $B_z = \pm 5$ Тл, (б) для образца, повернутого на угол 5° в положительном (с) и отрицательном (д) направлениях вокруг оси x . На левой вставке на (а) показана вращательная анизотропия ГВГ для интенсивного пика G2 при $\mathbf{E}^\omega \perp \mathbf{E}^{2\omega}$ (розовые символы) и $\mathbf{E}^\omega \parallel \mathbf{E}^{2\omega}$ (фиолетовые символы); такого же типа анизотропии наблюдались в случаях (б) и (с). Полевые зависимости ГВГ для линии G2 существенно различаются во всех трех случаях, как показано на вставках справа на рисунках (а), (б) и (с). Рисунки приведены согласно статье [70] с разрешения American Physical Society

ность, которая пропорциональна и полю, и тороидному моменту. Отметим, что это выражение справедливо только в соразмерной магнитной фазе, поскольку в несоразмерной фазе [17,18] тороидный момент $\mathbf{T}$ обращается в нуль.

Интерференция нескольких механизмов ГВГ в CuB_2O_4 хорошо проявляется в том случае, когда в дополнение к магнитолевому $\mathbf{B}$ и тороидному $\mathbf{T}$ механизмам, примешивается еще и кристаллографический механизм $\mathbf{C}$ (рис. 16). По соображениям симметрии этот механизм ГВГ может реализоваться в том случае, когда поляризация света накачки отклоняется от направлений главных кристаллографических осей, что приводит к интересному результату, показанному на рис. 18. При нормальном падении света накачки и выходящей из кристалла гармоники при $\mathbf{k} \parallel y$, в геометрии на рис. 18(а) реализуется только один механизм ГВГ, связанный с магнитным полем, и, поскольку интерференция отсутствует, отсутствует и невзаимность ГВГ при изменении направления поля на противоположное, $B_z = \pm 5$ Тл.

Сигнал ГВГ резко изменяется по спектральному виду и по интенсивности, если образец (xz) повернуть на некоторый угол вокруг оси x , когда сохраняется условие $\mathbf{B} \perp \mathbf{k}$. На рис. 18(б, с) показаны результаты при повороте образца на угол $\pm 5^\circ$. Однако при таком повороте образца $\mathbf{k}$ -векторы света накачки и ГВГ уже не совпадают с осями y и z . В результате интенсивность и спектральный отклик ГВГ возрастают, причем, по-разному для положительного и отрицательного вращения образца вокруг оси x ,

как это показано на рис. 18(б) и (с), соответственно. Сильный рост интенсивности ГВГ примерно в пять раз является явным свидетельством активации сильного кристаллографического $\mathbf{C}$ -вклада, и при этом реализуется возможность для интерференции $\mathbf{C}$ - и $\mathbf{B}$ -вкладов и для возникновения невзаимности ГВГ.

Кроме сильного роста интенсивности радикально изменяется спектральная зависимость ГВГ, причем по-разному для положительного и отрицательного поворотов кристалла вокруг оси x . Асимметричность спектров ГВГ при таких поворотах является однозначным свидетельством резонанса Фано [45]. В рассматриваемом случае имеет место интерференция кристаллографического $\mathbf{C}$ -вклада, который не зависит от знака магнитного поля, и линейного по полю магнитного $\mathbf{B}$ -вклада в ГВГ. Важно отметить, что в этой геометрии асимметрия спектра инвертируется как при вращениях кристалла относительно оси x в противоположные стороны, так и при изменении направления магнитного поля на противоположное.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние два десятилетия метаборат меди CuB_2O_4 с уникальной для магнитных кристаллов нецентросимметричной кристаллической структурой $\bar{4}2m$ и сложной магнитной фазовой диаграммой ниже температуры магнитного упорядочения $T_N = 21$ К стал предметом активных его магнитных и оптических свойств. На настоящий момент

исследований этот материал остается уникальным в семействе метаборатных магнитных диэлектриков на основе $3d^n$ ионов, поскольку все другие известные диэлектрики типа AB_2O_4 , где A есть металл переходной группы, кристаллизуются в других структурах. Известно лишь несколько исключений. Так, кристаллическая структура CuV_2O_4 с точечной группой $\bar{4}2m$ сохраняется при небольшом замещении ионов Cu^{2+} ионами Ni^{2+} и Mn^{2+} , но остается открытым вопрос, сохраняется ли эта структура при замещении иона Cu^{2+} этими и другими магнитными ионами в больших концентрациях. Другое единственное известное исключение представляет метаборат рутения PdV_2O_4 , но его физические свойства на сегодняшний день остаются не исследованными.

В статье рассмотрены теоретические результаты по взаимному и не взаимному распространению и поглощению света, полученные на основе решений уравнений Максвелла. Теоретический анализ был проведен с учетом особенностей кристаллической и магнитной структуры этого кристалла в парамагнитной области и в упорядоченной соразмерной магнитной фазе во внешнем магнитном поле.

Динамика кристаллической решетки была изучена с использованием ИК- и КРС-спектроскопии, что позволило определить симметрию большинства четных и нечетных фононов. Теоретическое исследование фононов в центре зоны Бриллюэна было проведено с использованием первопринципных расчетов и позволило дать надежную симметричную идентификацию всех наблюдаемых фононов.

Исследования оптического поглощения в области электронных переходов между $3d^9$ -состояниями в кристаллическом поле были проведены с использованием поляризационной спектроскопии высокого разрешения. Эти исследования показали, что, в отличие от ранее изучавшихся фторидных и оксидных магнитных диэлектриков с $3d^n$ ионами, CuV_2O_4 характеризуется уникальными спектрами, охватывающими все возможные оптические переходы в обеих $4b$ - и $8d$ -подсистемах ионов Cu^{2+} . Важным результатом также является существенно различное поляризационное и температурное поведение БФ-линий в этих двух подсистемах.

Ярким оптическим проявлением нецентросимметричности кристаллической структуры CuV_2O_4 явилось наблюдение не взаимности оптического поглощения, определяемого как различие в коэффициентах поглощения при изменении знака внешнего магнитного поля. Это явление наблюдалось на всех электронных переходах в обеих магнитных подсистемах ионов меди.

Оптические исследования в магнитных полях показали, что модель кристаллического поля оказывается недостаточной для объяснения тонкой структуры спектров поглощения, и это потребовало введения в рассмотрение концепции экситонов Френкеля. Эта концепция позволила достичь хорошего согласия между экспериментальными результатами и теоретической экситонной моделью.

Были изучены спектры ФЛ, которые наблюдались в широком диапазоне 1.2–1.4 эВ ниже первой экситонной линии. Сложная структура этих спектров получила объяснение в предположении о существовании в CuV_2O_4 нескольких локализованных экситон-магнонных состояний, некоторые из которых наблюдались при температурах выше T_N .

Интенсивные сигналы ГВГ ЭД- и МД-природы, обусловленные нецентросимметричностью кристаллической структуры и характером магнитного упорядочения CuV_2O_4 , были исследованы в области экситонных переходов и фононных сателлитов. Наблюдались яркие проявления резонанса Фано, вызванные интерференцией между тороидным, магнитным и кристаллографическими вкладами в интенсивность ГВГ.

Благодарности. Авторы глубоко признательны всем многочисленным соавторам совместных публикаций по CuV_2O_4 .

Финансирование. Статья подготовлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 19-52-12063.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, *Основы химии*, 8-е изд., С. Петербург (1906).
2. M. Martinez-Ripoll, S. Martinez-Carrera, and S. Garcia-Blanco, *Acta Cryst. B* **27**, 677 (1971).
3. R. V. Pisarev, K. N. Boldyrev, M. N. Popova, A. N. Smirnov, V. Yu. Davydov, L. N. Bezmaternykh, M. B. Smirnov, and V. Yu. Kazimirov, *Phys. Rev. B* **88**, 024301 (2013).
4. K. N. Boldyrev, A. D. Molchanova, A. R. Nurmukhametov, M. V. Eremin, R. V. Pisarev, and M. N. Popova, *Magnetochemistry* **9**, 95 (2023).
5. G. K. Abdullaev and K. S. Mamedov, *J. Struct. Chem.* **22**, 637 (1981).

6. W. Depmeier, H. Schmid, and F. Haenssler, *Naturwissenschaften*, **67**, 456 (1980).
7. W. Depmeier and H. Schmid, *Acta Cryst. B* **38**, 605 (1982).
8. J. Schlüter, D. Pohl and U. Golla-Schindler, *N. Jb. Miner.*, **185/1**, 27 (2008).
9. G. A. Petrakovskii, K. A. Sablina, L. V. Udod, A. I. Pankrats, D. A. Velikanova, R. Szymczak, M. Baran, G. V. Bondarenko, *J. Magn. Magn. Mat.*, **300**, e476–e478 (2006).
10. N. D. Khanh, N. Abe, K. Kubo, M. Akaki, M. Tokunaga, T. Sasaki, and T. Arima, *Phys. Rev. B* **87**, 184416 (2013).
11. А. Д. Молчанова, Е. М. Мошкина, М. С. Молокеев, Е. В. Тропина, А. Ф. Бовина, К. Н. Болдырев, *Оптика и спектроскопия* **130**, 111 (2022) [A. D. Molchanova, E. M. Moshkina, M. S. Molokeev, E. V. Tropina, A. F. Bovina, K. N. Boldyrev, *Optics and Spectroscopy* **130**, 105 (2022)].
12. A. D. Molchanova, K. N. Boldyrev, A. S. Erofeev, E. M. Moshkina, and L. N. Bezmaternykh, *J. Phys.: Conf. Ser.* **917**, 072003 (2017).
13. I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller effect*, Cambridge University Press (2006).
14. H. Behm, *Acta Cryst. B* **B38**, 2781 (1982).
15. A. D. Molchanova, M. A. Prosnikov, R. M. Dubrovин, V. Yu. Davydov, A. N. Smirnov, R. V. Pisarev, K. N. Boldyrev, and M. N. Popova, *Phys. Rev. B* **96**, 174305 (2017).
16. Е. М. Мошкина, Н. А. Бельская, М. С. Молокеева, А. Ф. Бовина, К. А. Шабанова, Д. Кох, Ю. В. Сереткин, Д. А. Великанова, Е. В. Еремин, А. С. Крылов, Л. Н. Безматерных, *ЖЭТФ* **163**, 24 (2023) [E. M. Moshkina, N. A. Belskaya, M. S. Molokeev, A. F. Bovina, K. A. Shabanova, D. Kokh, Yu. V. Seretkin, D. A. Velikanov, E. V. Eremin, A. S. Krylov and L. N. Bezmaternykh, *J. Exp. Theor. Phys.* **163**, 17 (2023)].
17. M. Boehm, B. Roessli, J. Schefer, A. S. Wills, B. Ouladdiaf, E. Lelièvre-Berna, U. Staub, and G. A. Petrakovskii, *Phys. Rev. B* **68**, 024405 (2003).
18. А. Е. Петрова, А. И. Панкрац, *ЖЭТФ*, **153**, 607 (2018) [A. E. Petrova, A. I. Pankrats, *J. Exp. Theor. Phys.* **126**, 506 (2018)].
19. T. Kawamata, N. Sugawara, S. M. Haider, and T. Adachi, et al, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 114708 (2019).
20. С. Н. Мартынов, *Письма в ЖЭТФ* **90**, 60 (2009) [S. N. Martynov, *JETP Letters* **90**, 55 (2009)].
21. С. Н. Мартынов, *ЖЭТФ* **135**, 82 (2009) [S. N. Martynov, *J. Exp. Theor. Phys.*, **108**, 72 (2009)].
22. С. Н. Мартынов, *ЖЭТФ* **136**, 1134 (2009) [S. N. Martynov, *J. Exp. Theor. Phys.*, **109**, 979 (2009)].
23. G. Nénert, L. N. Bezmaternykh, A. N. Vasiliev, and T. T. M. Palstra, *Phys. Rev. B* **76**, 144401 (2007).
24. М. В. Еремин, А. Р. Нурмухаметов, *Письма в ЖЭТФ*, **114**, 31 (2021) [M. V. Eremin, A. R. Nurmukhametov, *JETP Letters*, **114**, 35 (2021)].
25. А. Р. Нурмухаметов, М. В. Еремин, *ЖЭТФ* **162**, 390 (2022) [A. R. Nurmukhametov, M. V. Eremin, *J. Exp. Theor. Phys.* **135**, 339 (2022)].
26. M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi, and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 117402 (2008).
27. H. D. Flack, *Acta Cryst. Sect. A* **65**, 371 (2009).
28. *International Tables for Crystallography*, Volume A: Space Group Symmetry, Th. Hahn, Editor, Springer (2002).
29. S. F. Mason, *Molecular optical activity and the chiral discriminations*, Cambridge University Press, New York (1982).
30. S. W. Lovesey and U. Staub, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 142201 (2009).
31. T. Arima and M. Saito *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 498001 (2009).
32. S. W. Lovesey and U. Staub *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 498002 (2009).
33. S. W. Lovesey, *Phys. Rev. B* **94**, 094422 (2016).
34. A. K. Zvezdin and V. A. Kotov, *Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials*, CRC Press, Taylor and Francis (1997).
35. A. I. Nikitchenko and R. V. Pisarev, *Phys. Rev. B* **104**, 184108 (2021).

36. V. M. Agranovich and V. L. Ginsburg, *Crystal optics with spatial dispersion and excitons*, Wiley (1985).
37. V. G. Ivanov, M. V. Abrashev, N. D. Todorov, V. Tomov, R. P. Nikolova, A. P. Litvinchuk, and M. N. Iliev, Phys. Rev. B **88**, 094301 (2013).
38. V. Tomov, P. M. Rafailov, and L. Yankova, J. Phys.: Conf. Ser. **682**, 012028 (2016).
39. A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, Plenum, New York (1971).
40. S. Sahoo, P. Malavi, and S. Karmakar, Phys. Rev. B **107**, 094411 (2023).
41. K. Imasaka, R. V. Pisarev, L. N. Bezmaternykh, T. Shimura, A. M. Kalashnikova, and T. Satoh, Phys. Rev. B **98**, 054303 (2018).
42. Yong-Xin Yan, Edward B. Gamble, Jr., and Keith A. Nelson, J. Chem. Phys. **83**, 5391 (1985).
43. Г. А. Смоленский, Р. В. Писарев, И. Г. Синий, Усп. физ. наук **116**, 231 (1975) [G. A. Smolenskii, R. V. Pisarev, and I. G. Sinii, Usp. Fiz. Nauk **18**, 410 (1975)].
44. J. Ferré and G. A. Gehring, Rep. Prog. Phys. **47**, 513 (1984).
45. U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).
46. R. V. Pisarev, I. Sängner, G. A. Petrakovskii, and M. Fiebig, Phys. Rev. Lett. **93**, 037204 (2004).
47. R. V. Pisarev, A. M. Kalashnikova, O. Schöps, and L. N. Bezmaternykh, Phys. Rev. B **84**, 075160 (2011).
48. R. G. Burns, *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, Cambridge, 2nd Edition (1993).
49. Olev Sild, Kristjan Haller (Eds.), *Zero-Phonon Lines: And Spectral Hole Burning in Spectroscopy and Photochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2011).
50. D. S. McClure, *Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals*, Part II, Solid State Phys. **9**, 399-525; F. Seitz, D. Turnbull (Eds.), Academic Press Inc., New York.
51. R. D. Mero, C.-H. Lai, C.-H. Du, and H.-L. Liu, J. Phys. Chem. C **125**, 4322 (2021).
52. S. Toyoda, N. Abe, and T. Arima, Phys. Rev. B **93**, 201109(R) (2016).
53. S. Toyoda, N. Abe, and T. Arima, Phys. Rev. Lett. **123**, 077401 (2019).
54. R. L. Greene, D. D. Sell, W. M. Yen, A. L. Schawlow, R. M. White, Phys. Rev. Lett. **15**, 656 (1965).
55. J. W. Allen, R. M. Macfarlane, and R. L. White, Phys. Rev. **179**, 523 (1969).
56. R. Loudon, Adv. Phys. **17**, 243 (1968).
57. V. V. Eremenko, E. G. Petrov, Adv. Phys. **26**, 31 (1977).
58. Y. Tanabe and K. Aoyagi, *Excitons in Magnetic Insulators*, Ch.14 in Excitons, Ed. by E. I. Rashba and M. D. Sturge, North-Holland Publishing Company (1982).
59. B. Henderson and G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford University Press, New York, (1989).
60. N. E. Kopteva, D. Kudlacik, D. R. Yakovlev, M. V. Eremin, A. R. Nurmukhametov, M. Bayer, and R. V. Pisarev, Phys. Rev. B **105**, 024421 (2022).
61. K. N. Boldyrev, R. V. Pisarev, L. N. Bezmaternykh, and M. N. Popova, Phys. Rev. Lett. **114**, 247210 (2015).
62. В. В. Меньшенин, ЖЭТФ **151**, 326 (2017) [V. V. Menshenin, J. Exp. Theor. Phys. **124**, 279 (2017)].
63. J. Frenkel, Phys. Rev. **37**, 17 (1931); Phys. Rev. **37**, 1276 (1931).
64. T. Maiman, Nature **187**, 493 (1960).
65. G. F. Imbusch, R. Kopelman, *Optical Spectroscopy of Electronic Centers in Solids*, pages 1-37 in *Laser Spectroscopy of Solids*, W. M. Yen, P. M. Selzer (Eds.).
66. G. F. Imbusch, *Luminescence from solids with high concentrations of transition metal ions*, in *Luminescence of Inorganic Solids*, edited by D. Bartolo, V. Goldberg, and D. Pacheco (Springer, Boston, 1978), pp. 155-180.
67. R. E. Dietz, A. Misetich, *Optical Spectroscopy of Electronic Centers in Solids*, pages 366-385 in *Laser Spectroscopy of Solids*, W. M. Yen, P. M. Selzer (Eds.).

68. D. Kudlacik, V. Yu. Ivanov, D. R. Yakovlev, V. F. Sapega, J. J. Schindler, J. Debus, M. Bayer, and R. V. Pisarev, *Phys. Rev.* **102**, 035128 (2020).
69. D. Kudlacik, *Absorption und Photolumineszenzspektroskopie an CuB_2O_4* , Masterarbeit, Technische Universität Dortmund (2013).
70. J. Mund, D. R. Yakovlev, A. N. Poddubny, R. M. Dubrovин, M. Bayer, and R. V. Pisarev, *Phys. Rev. B* **103**, L180410 (2021).
71. Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley Classics Library (2003).
72. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3d edition, Academic Press (2020).
73. M. Fiebig, D. Fröhlich, Th. Lottermoser, V. V. Pavlov, R. V. Pisarev, and H.-J. Weber, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 137202 (2001).
74. M. Fiebig, Th. Lottermoser, V. V. Pavlov and R. V. Pisarev, *J. Appl. Phys.* **93**, 6900 (2003).
75. M. Fiebig, D. Fröhlich, Th. Lottermoser, V. V. Pavlov, R. V. Pisarev, and H.-J. Weber, *J. Magn. Magn. Mat.* **258–259**, 110 (2003).
76. M. Fiebig, R. V. Pisarev, *J. Magn. Magn. Mat.* **272–276**, e1607 (2004).
77. M. Fiebig, V. V. Pavlov, and R. V. Pisarev, *J. Opt. Soc. Am.* **22**, 96 (2005).
78. S. Toyoda, M. Fiebig, T.-H. Arima, Y. Tokura, and N. Ogawa, *Sci. Adv.* **7**, sciadv.abe2793 (2021).
79. V. M. Dubovik, V. V. Tugushev, *Physics Reports* **187**, 145 (1990).
80. S. Nanz, *Toroidal Multipole Moments in Classical Electrodynamics*, Springer Spektrum, Wiesbaden (2016).

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

В ЖЭТФ публикуются статьи, содержащие изложение оригинальных научных результатов, не опубликованных и не предназначенных к публикации в другом месте. В отдельных случаях по заказу редколлегии публикуются актуальные статьи обзорного характера.

Редакция ЖЭТФ принимает статьи как на русском, так и на английском языках. С 1 сентября 2016 г. по требованию МАИК статьи, поступившие в редакцию на английском языке, будут переводиться на русский язык для русскоязычной версии журнала.

Редакция рекомендует направлять статьи в электронном виде по электронной почте или загружать их в режиме «on-line» через сайт журнала <http://jetp.ras.ru/>

Издательство требует от авторов при публикации статьи заключения договора о передаче авторских прав. Заполненные и подписанные договоры (форма договоров отправляется авторам ВМЕСТЕ С КОРРЕКТУРОЙ) могут быть представлены лично или по электронной почте в отсканированном виде (PDF файлы).

По всем вопросам можно обращаться в редакцию.

Адрес: 117334, Москва, ул. Косыгина, д. 2, Редакция ЖЭТФ

E-mail: jetp@kapitza.ras.ru Телефон: +7 (499) 137 56 22

Главный редактор *А. И. СМЕРНОВ*

Редколлегия:

д-р физ.-мат. наук С. О. АЛЕКСЕЕВ, канд. физ.-мат. наук Ю. С. БАРАШ,
д-р физ.-мат. наук И. Г. ЗУБАРЕВ,
д-р физ.-мат. наук Е. И. КАЦ (зам. гл. редактора, представительство ЖЭТФ во Франции),
д-р физ.-мат. наук В. П. КРАЙНОВ, д-р физ.-мат. наук А. С. МЕЛЬНИКОВ
д-р физ.-мат. наук М. С. ПШИРКОВ акад. М. В. САДОВСКИЙ,
канд. физ.-мат. наук С. С. СОСИН, член-корр. РАН С. В. ТРОИЦКИЙ (зам. гл. редактора),
д-р физ.-мат. наук А. В. ФИЛИППОВ, член-корр. РАН И. А. ФОМИН (зам. гл. редактора),

Редакционный совет:

член-корр. РАН В. В. ЛЕБЕДЕВ, д-р физ.-мат. наук В. С. ПОПОВ

Зав. редакцией Н. Г. Церевитинова

Редакторы: Л. Б. Кульчицкая, Т. Г. Орехова, Т. Н. Смирнова