



ЖУРНАЛ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
и
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ

www.sciencejournals.ru



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Продолжение физической части

*Журнала Русского физико-химического общества,
издававшегося с 1873 по 1930 г.*

Выходит 12 раз в год

Том 163

ЯНВАРЬ

ВЫПУСК 1

МОСКВА

2023

ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ ПОД РУКОВОДСТВОМ ОТДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК РАН

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР А. И. СМИРНОВ

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Е. И. КАЦ, С. В. ТРОИЦКИЙ, И. А. ФОМИН

Редколлегия: член-корр. РАН А. И. СМИРНОВ,

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:

акад. А. Ф. АНДРЕЕВ (председатель),

член-корр. РАН В. В. ЛЕБЕДЕВ, д-р физ.-мат. наук В. С. ПОПОВ

Москва

ООО «Объединенная редакция»

СОДЕРЖАНИЕ

ПОРЯДОК, БЕСПОРЯДОК И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Эффект Холла в туннельных магнитных контактах	Караштин Е. А., Гусев Н. С., Пашенькин И. Ю., Сапожников М. В., Фраерман А. А.	5
Равновесие сферического намагничивающегося тела в капле магнитной жидкости в однородном магнитном поле	Шарова О. А., Виноградова А. С., Согомоян К. Л., Пелевина Д. А., Налетова В. А.	14
Сравнение условий роста, структурных и магнитных свойств оксиборатов Cu_2MBO_5 ($M = Cr, Fe, Mn$) со структурой льюдвигита	Мошкина Е. М., Бельская Н. А., Молокеев М. С., Бовина А. Ф., Шабанова К. А., Кох Д., Сереткин Ю. В., Великанов Д. А., Еремин Е. В., Крылов А. С., Л. Н. Безматерных	24
Критические явления в динамической теории спиновых флуктуаций	Мельников Н. Б., Гуленко А. С., Резер Б. И.	35
Магнитно-силовая и нелинейно-оптическая микроскопия приповерхностной доменной структуры эпитаксиальной пленки феррита-граната	Мамонов Е. А., Новиков В. Б., Майдыковский А. И., Темирязев М. П., Темирязев А. Г., Федорова А. А., Логунов М. В., Никитов С. А., Мурзина Т. В.	41
Высокочастотная восприимчивость ферромагнитного резонанса в тонких пленках со случайными 1D- и 2D-неоднородностями величины магнитной анизотропии	Игнатченко В. А., Цикалов Д. С., Полухин Д. С.	50
Отклик зарядовой подсистемы на фазовые переходы в двойных манганитах $LnBaMn_2O_6$	Мостовщикова Е. В., Стерхов Е. В., Пыжьянов Я. Я., Титова С. Г.	58
Гистерезис намагниченности и электрической поляризации в магнитных наноструктурах со взаимодействием Дзялошинского–Мория	Гареева З. В., Шульга Н. В., Шарафуллин И. Ф., Дорошенко Р. А., Звездин А. К.	66
Управляемая лазерным излучением спин-волновая интерференция в нерегулярной магнитной структуре	Грачев А. А., Садовников А. В.	72

Особенности формирования плоских неоднородных структур в наноразмерных магнитных пленкахМагадеев Е. Б., Вахитов Р. М., Канбеков Р. Р.	78
Влияние условий полимеризации на магнитные свойства феррокомпозита Радужнов Д. И., Соловьева А. Ю., Елфимова Е. А.	87
Магнитоупругость ян-теллеровской подсистемы в кристаллах типа $A^{II}B^{VI}$, допированных хромом Сарычев М. Н., Жев- стовских И. В., Коростелин Ю. В., Суриков В. Т., Аверкиев Н. С., Гудков В. В.	96
Особенности синтеза и магнитная микроструктура тройных упорядоченных сплавов Fe–Al–M (M = Ga, B, Sn, V, Mn)Воронина Е. В., Абдуллин А. Ф., Иванова А. Г., Добышева Л. В., Королёв А. В., Аржников А. К.	106
Исследование процессов намагничивания антиферромагнитных наночастиц в сильных импульсных полях (миниобзор)Красиков А. А., Балаев Д. А.	115
Формирование полос непропускания спин-волнового сигнала в меандровых структурах из ЖИГГубанова Ю. А., Губанов В. А., Бегинин Е. Н., Садовников А. В.	125

ЭФФЕКТ ХОЛЛА В ТУННЕЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ КОНТАКТАХ

Е. А. Караштин ^{a,b*}, Н. С. Гусев ^{a,b}, И. Ю. Пашенькин ^a, М. В. Сапожников ^{a,b},
А. А. Фраерман ^a

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

^b Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
603950, Нижний Новгород, Россия

Поступила в редакцию 3 июля 2022 г.,
после переработки 8 июля 2022 г.
Принята к публикации 9 июля 2022 г.

Построена теория эффекта Холла, который возникает при протекании тока в туннельном магнитном контакте за счет спин-орбитального взаимодействия в диэлектрическом барьере в приближении дельтообразного потенциала последнего. Учитывается как нормальный холловский ток, текущий в металлических берегах в результате несимметричного рассеяния на туннельном барьере, так и аномальный, существующий только в туннельном барьере из-за наличия в нем спин-орбитального взаимодействия. Рассмотрено взаимодействие Рашба, которое может иметь внутреннюю природу (нецентросимметричность барьера) и быть индуцировано сторонним электрическим полем, возникающим в результате приложения к барьеру разности потенциалов. Такое поле может достигать величины порядка 10^9 В/м, что близко к внутренним атомарным полям. Холловский ток имеет как линейную, так и квадратичную по приложенному к туннельному контакту напряжению составляющую. Наличие соответствующего ему нелинейного холловского напряжения продемонстрировано экспериментально в туннельном контакте CoFeB/MgO/Pt, в котором поперечное (холловское) напряжение измерялось в слое Pt.

Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума «Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.

DOI: 10.31857/S0044451023010017

EDN: NMMWGO

1. ВВЕДЕНИЕ

Туннельный эффект Холла — это эффект Холла, возникающий в туннельном магнитном контакте (ТМК) в результате наличия спин-орбитального взаимодействия в его диэлектрической прослойке. Под ТМК здесь понимается структура ферромагнитный металл/диэлектрический барьер/ферромагнитный металл либо ферромагнитный металл/диэлектрический барьер/немагнитный металл. В обеих структурах может быть, вообще говоря, несколько механизмов возникновения эффекта Холла: в ферромагнетике имеется аномальный эффект Холла [1], в немагнитном металле при протекании по нему спин-поляризованного

тока холловское напряжение возникает за счет обратного спинового эффекта Холла [2]. Особенность туннельного эффекта Холла заключается в том, что сама диэлектрическая прослойка может давать холловское напряжение при рассеянии на ней спин-поляризованных носителей заряда. Причина его возникновения может быть как в нецентросимметричности материала либо окружения прослойки, так и в наличии в ней довольно большого (обычно порядка 10^9 В/м) электрического поля, индуцированного приложенной к системе разностью потенциалов (1–1.5 В). Ранее туннельный эффект Холла рассчитывался для нецентросимметричного барьера в системе ферромагнетик/туннельная прослойка/немагнитный металл с учетом только нецентросимметричности прослойки (спин-орбитальное взаимодействие Рашба и Дрессельхауз [3, 4], а также рассеяние на примесях в барьере [5, 6]). При этом нахо-

* E-mail: eugenk@ipmras.ru

дился “нормальный” холловский ток в металле, линейный по приложенной к системе разности потенциалов, связанный с асимметрией рассеяния на спин-орбитальном потенциале барьера. Также вычислялся только “аномальный” холловский ток в системе ферромагнетик/туннельная прослойка/ферромагнетик; при этом учитывалось индуцированное приложенным полем спин-орбитальное взаимодействие [7]. Эффект индуцированного полем спин-орбитального взаимодействия вне туннельного барьера не рассматривался. Также не уточнялся вопрос зависимости эффекта от приложенной к системе разности потенциалов. Ясно, однако, что если само спин-орбитальное взаимодействие пропорционально приложенной разности потенциалов, то эффект Холла будет квадратичен по ней, т.е. будет иметь место холловское “выпрямление”. Также могут существовать и другие механизмы, приводящие к аналогичному эффекту, например, связанные с нелинейностью вольт-амперной характеристики ТМК или вероятности туннелирования электронов через барьер под действием приложенного поля в случае, если ТМК является нецентросимметричным.

В данной работе рассмотрен эффект Холла, возникающий при приложении напряжения к ТМК. Считается, что в непроводящей прослойке, разделяющей ферромагнитные берега ТМК, имеется спин-орбитальное взаимодействие. Это может быть взаимодействие Рашба (обусловленное нецентросимметричностью системы, возникающей из-за наличия границы раздела сред, или в объеме прослойки) или взаимодействие типа Рашба, порождаемое электрическим полем, которое присутствует в барьере из-за того, что между ферромагнитными берегами приложено напряжение. Мы учли оба типа взаимодействия и, кроме того, показали наличие квадратичного по приложенному напряжению вклада в эффект Холла, обусловленного разными типами взаимодействия. Взаимодействие Дрессельхауз характерно для полупроводниковых барьеров, оно было рассмотрено в [3] и не приводит к качественным отличиям от взаимодействия Рашба; поэтому мы его не рассматриваем. Из симметричных соотношений холловский ток \mathbf{j}_H в системе ферромагнетик/туннельная прослойка/немагнитный металл может быть записан в виде

$$\mathbf{j}_H = g_1 [\mathbf{E} \times \mathbf{M}] + g_2 [\mathbf{n}_{LR} \times \mathbf{M}] E^2 + g_3 [\boldsymbol{\alpha}_R \times \mathbf{M}] E^2, \quad (1)$$

где g_i — константы, \mathbf{n}_{LR} — нормаль к границе, направленная от левого слоя к правому, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{n}_{LR}$ —

электрическое поле, индуцированное приложенной к системе разностью потенциалов, \mathbf{M} — намагниченность ферромагнетика, $\boldsymbol{\alpha}_R \parallel \mathbf{n}_{LR}$ — вектор Рашба (“вмороженного” поля). (Для системы ферромагнетик/диэлектрик/ферромагнетик \mathbf{M} в первом и втором слагаемых (1) должно быть заменено на $\langle \mathbf{M} \rangle = (\mathbf{M}_L + \mathbf{M}_R)/2$ (среднюю намагниченность), а в третьем слагаемом — на $(\mathbf{M}_L - \mathbf{M}_R)$, что даст тороидный момент $\mathbf{T} = [\mathbf{n}_{LR} \times (\mathbf{M}_L - \mathbf{M}_R)]$.) Мы показали теоретически и обнаружили экспериментально как первое, линейное по приложенному к ТМК напряжению U , слагаемое в (1), так и второе/третье, квадратичное по напряжению. Проведенные эксперименты с туннельным контактом CoFeB/MgO/Pt, в котором эффект Холла измерялся в тонком (1 нм) платиновом электроде, подтверждают наличие квадратичного по приложенной к барьеру разности потенциалов холловского напряжения, но не позволяют отличить второе и третье слагаемые в (1) и установить механизм нелинейного эффекта Холла.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

В рамках использованной в работе модели электроны проводимости ферромагнетика считаются свободными (приближение эффективной массы). Их обменное взаимодействие с электронами, ответственными за намагниченность среды, описывается в рамках s-d-модели Вонсовского [8]. Гамильтониан электронов имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + J (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{M}(x)) + \hat{H}_{SOI} + eU(x) + V\delta(x), \quad (2)$$

где $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ — оператор импульса электрона, e — модуль его заряда, m_e — эффективная масса (для оценок мы используем массу покоя электрона в вакууме), \hbar — постоянная Планка, J — обменная константа, $\boldsymbol{\sigma}$ — вектор матриц Паули, $\mathbf{M}(x)$ — нормированный на единицу (в ферромагнетике) вектор намагниченности, $U(x) = Ust(x)$ — пространственное распределение электромагнитного потенциала (считается, что все падение напряжения U происходит в туннельном барьере), $\delta(x)$ и $st(x)$ — дельта-функция Дирака и функция Хевисайда, соответственно, V — высота туннельного барьера, которая определяет его сопротивление, \hat{H}_{SOI} — гамильтониан спин-орбитального взаимодействия,

$$\hat{H}_{SOI} = - \left(\left(\frac{1}{\hbar} \boldsymbol{\alpha}_R + \lambda \mathbf{E} \right) \cdot [\hat{\mathbf{p}} \times \boldsymbol{\sigma}] \right) L_I \delta(x). \quad (3)$$

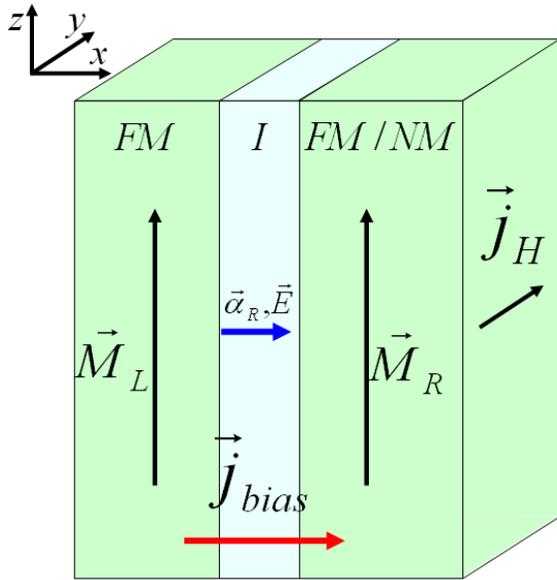


Рис. 1. Геометрия рассматриваемой системы ферромагнетик/туннельный барьер/ферромагнетик

В (3) $\alpha_R = \alpha_R \mathbf{e}_x$ — вектор спин-орбитального взаимодействия Рашбы, \mathbf{e}_x — орт декартовой системы координат, направленный перпендикулярно поверхности слоев структуры, L_I — толщина туннельной прослойки, $\mathbf{E} = \mathbf{e}_x U/L_I$ — электрическое поле, индуцированное в барьере приложенной разностью потенциалов. В зависимости от геометрии рассматриваемой системы намагниченность $\mathbf{M}(x)$ может иметь вид

$$\mathbf{M} = \begin{cases} \mathbf{e}_z, & x < 0, \\ \pm \mathbf{e}_z, & x > 0, \end{cases} \quad (4)$$

для системы ферромагнетик/туннельный барьер/ферромагнетик в ферро- и антиферромагнитном состоянии либо

$$\mathbf{M} = \begin{cases} \mathbf{e}_z, & x < 0, \\ 0, & x > 0, \end{cases} \quad (5)$$

для системы ферромагнетик/туннельный барьер/немагнитный металл. Рассматриваемая система схематично изображена на рис. 1. Как видно из выражений (2)–(5), мы считаем туннельный барьер дельтообразным (соответственно, “аномальный” ток, текущий в барьере, считается поверхностным). При этом электрический ток, вызванный приложенной к системе разностью потенциалов, течет вдоль оси x , а холловский ток — вдоль оси y (намагниченность \mathbf{M} параллельна оси z).

Гамильтониан (2) использовался для нахождения основных одноэлектронных состояний для элек-

тронов, падающих на туннельный барьер справа или слева. Перечислим основные приближения, которые мы применяли для решения данной задачи.

- Туннельный барьер имеет низкую прозрачность. Можно ввести характерный импульс (здесь и далее мы для краткости называем импульсом величину импульса, разделенную на постоянную Планка и измеряющуюся в обратных сантиметрах), соответствующий барьеру: $v = 2m_e V/\hbar^2 = L_I/\zeta^2$ (ζ — характерный масштаб убывания волновой функции электронов внутри барьера), тогда это условие записывается в виде: $k_F/v \ll 1$ ($k_F = \sqrt{2m_e \varepsilon_F/\hbar^2}$ — импульс Ферми, ε_F — энергия Ферми). Это условие означает, что функции распределения электронов по энергиям могут браться независимо для электронов, падающих слева и справа, равными функциям распределения Ферми с соответствующим сдвигом по энергии.
- Спин-орбитальное взаимодействие считается слабым, поэтому ищется линейный эффект по \hat{H}_{SOI} и, соответственно, линейный по α_R либо λ . При этом перекрестные члены, связанные с двумя типами спин-орбитального взаимодействия одновременно (пропорциональные $\alpha_R \lambda$), также не учитываются.
- Мы интересуемся эффектами в младшем порядке по обменно-взаимодействию. Поэтому ищем линейные эффекты по J (малый параметр J/ε_F). Это также означает, что, как только найдены холловские токи для системы ферромагнетик/туннельный барьер/ферромагнетик, находящейся в ферромагнитном и антиферромагнитном состоянии, холловский ток для системы ферромагнетик/туннельный барьер/немагнитный металл может быть найден как полусумма этих двух токов. Поэтому в дальнейшем описании теории ограничимся первой из двух указанных систем.
- Вычисляются вклады в холловский ток вплоть до второго порядка по приложенной к ТМК разности потенциалов U .

Принцип решения задачи о нахождении холловского тока в целом аналогичен описанному в [4], за исключением того, что мы не ограничиваемся линейными по U слагаемыми. Ток определяется электронами, находящимися вблизи поверхности Ферми.

Вначале находится волновая функция ψ таких электронов, падающих на туннельный барьер из области $x < 0$ либо $x > 0$ (одноэлектронная задача) с разными спинами. Для примера, волновая функция электрона, падающего из $x < 0$ со спином “вверх” (параллельным намагниченности ферромагнетика), имеет вид

$$\psi_{+R}(x < 0) = \left(e^{ikx} + Ae^{-ikx} \right) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + Be^{-ik'x} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{i\mathbf{k}_{||} \cdot \mathbf{r}_{||}}, \quad (6)$$

$$\psi_{+R}(x > 0) = \left(Ce^{i\tilde{k}x} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + De^{i\tilde{k}'x} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right) e^{i\mathbf{k}_{||} \cdot \mathbf{r}_{||}}, \quad (7)$$

где $\mathbf{k}_{||} = k_y \mathbf{e}_y + k_z \mathbf{e}_z$ — квазиимпульс электрона вдоль границы раздела слоев (сохраняется при туннелировании), импульс k падающего электрона вдоль оси x не равен импульсу электрона $k' = \sqrt{k^2 + 2j}$ ($j = 2m_e J/\hbar^2$), отраженного с переворотом спина, из-за спинового расщепления энергетических подзон электронов, и также не равен импульсам \tilde{k}, \tilde{k}' электрона, туннелировавшего с переворотом и без переворота спина из-за наличия потенциала U . (На самом деле, импульс электрона равен $\hbar k$ и т.п., но мы для краткости здесь и далее называем импульсом просто величину k .) Для случая ферромагнитного упорядочения двух слоев (“плюс” в (4))

$$\tilde{k} = \sqrt{k^2 - u}, \quad \tilde{k}' = \sqrt{k^2 - u + 2j}, \quad (8)$$

для антиферромагнитного —

$$\tilde{k} = \sqrt{k^2 - u + 2j}, \quad \tilde{k}' = \sqrt{k^2 - u}, \quad (9)$$

где $u = \frac{2m_e}{\hbar^2} eU$. Коэффициенты A, B, C, D находятся из граничных условий

$$\psi(x = 0-) = \psi(x = 0+), \quad (10)$$

$$\psi'_x(x = 0+) - \psi'_x(x = 0-) = (v\sigma_0 + a_\Sigma(k_y\sigma_z - k_z\sigma_y))\psi(x = 0), \quad (11)$$

где σ_0 — единичная матрица в спиновом пространстве и введены безразмерные параметры спин-орбитального взаимодействия

$$a_\Sigma = a_R + a_E, \quad a_R = \frac{2m_e}{\hbar^2} L_I \alpha_R, \quad a_E = \frac{2m_e}{\hbar^2} \lambda U.$$

При этом оказывается, что процессы с переворотом спина в нашем приближении можно не учитывать, так как соответствующая компонента волновой функции (B и D в (6), (7)) пропорциональна

первой степени α_R либо λ , а связанный с ней ток — второй.

Ток в металлических берегах вычисляется по формуле для “нормального” тока [9]:

$$\mathbf{j}_n = i \frac{e\hbar}{2m_e} (\psi^+ \nabla \psi - (\nabla \psi)^+ \psi). \quad (12)$$

Внутри диэлектрика оператор тока отличается от (12), поэтому необходимо учитывать аномальный ток вида

$$\mathbf{j}_a = \frac{e\hbar}{2m_e} a_\Sigma [\mathbf{n}_{LR} \times \psi^+ \boldsymbol{\sigma} \psi] \delta(x), \quad (13)$$

имеющий поверхностный характер. Ток проводимости, вызванный разностью потенциалов между берегами, определяется x -компонентой (12). Холловский ток соответствует y -компоненте (12), (13). (Вообще говоря, (13) дает также z -компоненту тока, связанную с процессами переворота спина, которая, как нетрудно видеть, принимает нулевое значение в результате усреднения по продольной компоненте импульса электрона $\mathbf{k}_{||}$.) Выражения (12), (13) усредняются по функции распределения Ферми при нулевой температуре:

$$f_\pm(x < 0) = st \left(\varepsilon_F - \frac{\hbar^2}{2m_e} (k^2 + k_{||}^2) \pm J \right), \quad (14)$$

$$f_\pm(x > 0) = st \left(\varepsilon_F + eU - \frac{\hbar^2}{2m_e} (k^2 + k_{||}^2) \pm J \right) \quad (15)$$

в случае ферромагнитного упорядочения и

$$f_\pm(x > 0) = st \left(\varepsilon_F + eU - \frac{\hbar^2}{2m_e} (k^2 + k_{||}^2) \mp J \right) \quad (16)$$

в случае антиферромагнитного упорядочения. Для усреднения используются волновые функции вида (6), (7) и аналогичные им, устроенные таким образом, что электрон, поляризованный по спину вдоль оси z , падает на границу раздела сред из области $x > 0$ либо $x < 0$; эти волновые функции являются ортогональными [10]. Опуская здесь тривиальные детали усреднения (которое проводится с учетом описанных выше приближений), отметим следующие важные особенности.

1. Ток (12), текущий перпендикулярно границе раздела слоев (вдоль оси x), при $x < 0$ определяется для волновых функций (6), (7) выражением $j_x \sim k((1 - |A|^2))$ (для одного электрона), а при $x > 0$ — $j_x \sim \tilde{k}|C|^2$. Эти величины при $x < 0$ и $x > 0$ совпадают, что является

следствием закона сохранения массы (сколько электронов упало на барьер, столько и рассеялось), причем выполняется для каждого состояния. После усреднения по всем состояниям получаем величину

$$j_x = 2\pi \frac{e\hbar k_F}{m_e} k_F^3 \left(\frac{k_F}{v}\right)^2 \frac{eU}{\varepsilon_F} \quad (17)$$

в линейном по U приближении и младшем по прозрачности барьера (определяемой величиной k_F/v) порядке. Отсюда можно оценить экспериментальное значение прозрачности барьера по сопротивлению и площади туннельного магнитного контакта.

2. Ток (13) существует только внутри барьера. Он соответствует механизму side jump, известному в теории аномального эффекта Холла [1]. Такой ток локализован на толщине барьера L_I и, вообще говоря, может быть не равен нулю в отсутствие напряжения (в случае ферромагнитного упорядочения структуры ферромагнетик/диэлектрик/ферромагнетик). Симметрично этот вклад в ток при $U = 0$ можно записать в виде $[\alpha_R \times \langle \mathbf{M} \rangle] \delta(x)$. Он компенсируется другим вкладом в поверхностный ток, который ранее не рассматривался (см. пункт 4).
3. Оператор (12) дает для волновых функций вида (6), (7) вклад в холловский ток j_y , не зависящий от пространственной координаты x (одинаковые показатели экспонент, отличающиеся знаком), вида $j_y \sim k_y (1 + |A|^2)$ для $x < 0$ и $j_y \sim k_y |C|^2$ для $x > 0$. Во-первых, очевидно, что этот ток, постоянный в двух полупространствах, может иметь скачок при $x = 0$. Во-вторых, этот ток пропорционален компоненте импульса вдоль поверхности k_y . В случае, если коэффициенты отражения A и прохождения C являются четными по k_y , усреднение по этой компоненте импульса приведет к отсутствию холловского тока. Если в барьере есть спин-орбитальное взаимодействие, зависимость A и C от k_y становится общего вида, и нечетная ее часть дает эффект Холла. В работе [3] его называют поверхностным, поскольку он локализован на длине свободного пробега электронов вблизи границы (несколько нанометров). Однако эта длина существенно больше толщины барьера (обычно 1–1.5 нм) и фермиевской длины $1/k_F$ (в металле — едини-

цы ангстрем). Поэтому мы называем описанный здесь холловский ток объемным. Данный вклад аналогичен механизму skew scattering в теории аномального эффекта Холла [1].

4. Наконец, важный вклад от оператора (12), усредненного на волновых функциях (6), (7), дают зависящие от x компоненты. Они есть только с той стороны от барьера, откуда падает электрон, т.е. в рассмотренном примере для $x < 0$: $j_y \sim k_y (Ae^{-2ikx} + \text{с.с.})$, где под с.с. подразумевается комплексно-сопряженная величина. Эту величину необходимо усреднять по полупространству $x < 0$ и по всем импульсам $\mathbf{k}_{||}$, $k > 0$. При этом действительная часть A дает нулевое значение, а мнимая часть дает ненулевой вклад на первой четверти периода от барьера. Поскольку характерная величина k порядка k_F , этот вклад локализован на масштабе $1/k_F$ вблизи туннельного барьера (для металла — единицы ангстрем). Поэтому мы считаем такой вклад в ток пропорциональным $\delta(x)$. Найти его можно, проинтегрировав выражение для тока по $x < 0$. В результате имеем $j_y \sim (1/k) \text{Im} A$ при $x < 0$. Аналогичный вклад есть и при $x > 0$, но его дают электроны, падающие из соответствующего полупространства. Это второй вклад в механизм side jump, который для туннельного эффекта Холла в литературе не рассматривался. После усреднения по всем состояниям электронов он дает в отсутствие напряжения поверхностный ток, который в случае ферромагнитного упорядочения в точности компенсирует поверхностный ток, указанный в пункте 2. Таким образом, персистирующих токов в равновесии нет. Это соответствует показанному ранее факту, что в однородном объемном ферромагнетике с взаимодействием Рашба персистирующие токи отсутствуют [11]. Интересно, что для случая антиферромагнитного упорядочения при $U = 0$ вклад, упомянутый в пункте 2, отсутствует, а данный вклад есть как при $x < 0$, так и при $x > 0$, одинаковый по величине и противоположный по направлению. Он равен

$$j_v = \frac{2\pi e\hbar k_F}{3 m_e} k_F^3 \frac{J}{\varepsilon_F} \left(\frac{k_F}{v}\right)^2 a_\Sigma \frac{\delta(x)}{k_F}. \quad (18)$$

И хотя суммарный ток в отсутствие приложенного к системе напряжения равен нулю, такой вихревой ток может создавать внутри тонкого диэлектрического барьера магнитное поле

(по оценкам для реальных структур порядка 10^4 Гс).

Суммируя все вклады, перечисленные выше, получаем ток для случая ферромагнитного упорядочения:

$$j_y^{FM} = -2\pi \frac{e\hbar k_F}{m_e} k_F^3 \frac{J}{\varepsilon_F} \left(\frac{k_F}{v}\right)^3 \left(\frac{4}{3} \frac{eU}{\varepsilon_F} (a_R + a_E) (2st(x) - 1) + \left(\frac{eU}{\varepsilon_F}\right)^2 a_R + \frac{k_F}{v} \frac{\delta(x)}{k_F} \left(\frac{eU}{\varepsilon_F}\right)^2 a_R \right), \quad (19)$$

где, напомним, $a_R = \frac{2m_e}{\hbar^2} L_I \alpha_R$, $a_E = \frac{2m_e}{\hbar^2} \lambda U$, поэтому слагаемое с a_E имеет второй порядок по U . Первое слагаемое в правой части (19) имеет разные знаки с разных сторон от барьера и поэтому при усреднении по x принимает нулевое значение. В ферромагнитном состоянии остается только квадратичный по U вклад от нецентросимметричности структуры. Для антиферромагнитного упорядочения имеем

$$j_y^{AFM} = -2\pi \frac{e\hbar k_F}{m_e} k_F^3 \frac{J}{\varepsilon_F} \left(\frac{k_F}{v}\right)^3 \left(\frac{4}{3} \frac{eU}{\varepsilon_F} (a_R + a_E) + \left(\frac{eU}{\varepsilon_F}\right)^2 a_R (2st(x) - 1) + \frac{k_F}{v} \frac{\delta(x)}{k_F} \frac{eU}{\varepsilon_F} (a_R + a_E) \right). \quad (20)$$

Здесь, наоборот, принимает нулевое значение квадратичный по U вклад от нецентросимметричной структуры и остается только слагаемое, пропорциональное a_E . Как отмечалось выше, поскольку мы вычислили линейный по намагниченности ток, холловский ток в структуре ферромагнетик/туннельный барьер/немагнитный металл может быть найден путем вычисления полусуммы от (19) и (20). В немагнитном металле ($x > 0$) он равен

$$j_y^{NM} = -\pi \frac{e\hbar k_F}{m_e} k_F^3 \frac{J}{\varepsilon_F} \left(\frac{k_F}{v}\right)^3 \left(\frac{8}{3} \frac{eU}{\varepsilon_F} (a_R + a_E) + \left(\frac{eU}{\varepsilon_F}\right)^2 a_R + \frac{k_F}{v} \frac{\delta(x)}{k_F} \left(\frac{eU}{\varepsilon_F} (a_R + a_E) + \left(\frac{eU}{\varepsilon_F}\right)^2 a_R \right) \right). \quad (21)$$

Как видно из приведенных выше формул, в туннельном эффекте Холла есть как линейный, так и квадратичный по приложенной к системе разности потенциалов U эффект. При этом последний может появляться из-за асимметрии самой системы (учтенной нами в виде наличия эффекта Рашба), так и из-за спин-орбитального взаимодействия, возникающего из-за электрического поля, связанного с U , в барьере. Из (21) видно, что в системе ферромагнетик/туннельный барьер/немагнитный металл различить эти два механизма не получается. Однако, сравнивая измерения в системе ферромагнетик/туннельный барьер/ферромагнетик с ферромагнитным и антиферромагнитным порядком, их можно отделить друг от друга, как следует из (19) и (20). Это связано с тем, что симметрия квадратичных слагаемых с a_R и a_E здесь разная: если представить себе, что a_R — это “вмороженное” поле, то квадратичное по U слагаемое с a_R будет кубическим по суммарному полю, в то время, как слагаемое с a_E не содержит “вмороженного” поля и поэтому квадратично по суммарному полю. С точки зрения симметричной формулы (1) это объясняется тем, что ее второе слагаемое содержит то-

роидный момент $\mathbf{T} = [\mathbf{n}_{LR} \times (\mathbf{M}_L - \mathbf{M}_R)]$, а третье (пропорциональное α_R) — среднюю намагниченность $\langle \mathbf{M} \rangle = (\mathbf{M}_L - \mathbf{M}_R) / 2$. Принципиальная разница между этими слагаемыми заключается в том, что \mathbf{n}_{LR} меняет знак при переименовании слоев L и R (в определении \mathbf{T} не важно, какой слой мы называем L, а какой R), а α_R не меняет, позволяя различить слои L и R.

Сопоставляя слагаемые в (19)–(21), не содержащие $\delta(x)$ (“объемные”) и содержащие этот множитель (“поверхностные”), можно заметить следующее. Множитель k_F/v , входящий в последнее слагаемое, мал (это следует из формулы (17), которую можно интерпретировать таким образом, что все электроны из U -окрестности ε_F участвуют в токе, а большое сопротивление ТМК достигается за счет малости величины $(k_F/v)^2$). Отношение $\delta(x)/k_F \sim (L_I k_F)^{-1}$ также мало, поскольку $L_I \sim 1$ нм, а k_F^{-1} порядка нескольких ангстрем. Поэтому “поверхностные” слагаемые в (21) (а также в (19), (20)) могут доминировать над “объемными” только при толщине проводника, в котором измеряется эффект Холла, много меньшей L_I . Такой случай кажется не реализуемым в эксперименте.

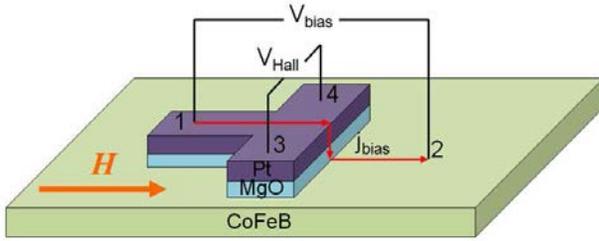


Рис. 2. Схема исследованного в эксперименте ТМК

3. ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментально исследовалась структура Ta(20)/CoFeB(10)/MgO(1.5)/Pt(1), изготовленная на подложке Si/SiO₂(100)/Si₃N₄ методом магнетронного распыления (толщины указаны в нанометрах, порядок слоев — от подложки). Платина делалась максимально тонкой, для того чтобы избавиться от эффектов шунтирования. Для измерения эффекта Холла из верхних двух слоев такой структуры были изготовлены Т-образные микрочастицы площадью примерно 60 мкм² (рис. 2). Нижний электрод CoFeB имел прямоугольную форму 20 × 1000 мкм² и выращивался во внешнем магнитном поле 200 Э, направленном вдоль длинной стороны, для наведения одноосной анизотропии в плоскости. Для увеличения спиновой поляризации туннелирующих электродов образец подвергался отжигу в вакуумной камере при температуре 330 °С в течение двух часов. Детали изготовления ТМК могут быть найдены в работе [12].

Постоянное напряжение V_{bias} прикладывалось между контактами 1 и 2, холловское напряжение V_{Hall} измерялось в верхнем платиновом электроде между контактами 3 и 4 в зависимости от приложенного вдоль направления z внешнего магнитного поля. Для исключения асимметрии расположения контактов 3 и 4 по отношению к направлению 1–2 выделялась нечетная составляющая измеренного напряжения V_{Hall} относительно знака внешнего магнитного поля H . Типичные зависимости холловского напряжения от поля приведены на рис. 3. Из сравнения рисунков 3а и 3б видно, что V_{Hall} имеет как четную, так и нечетную по V_{bias} компоненты (показаны на рис. 3в), причем для данных параметров структуры четная компонента доминирует над нечетной. Немонотонный характер зависимости холловского напряжения от поля при малых полях может объясняться процессами перемагничивания структуры, при которых намагниченность ферромагнетика неоднородна в пространстве (кро-

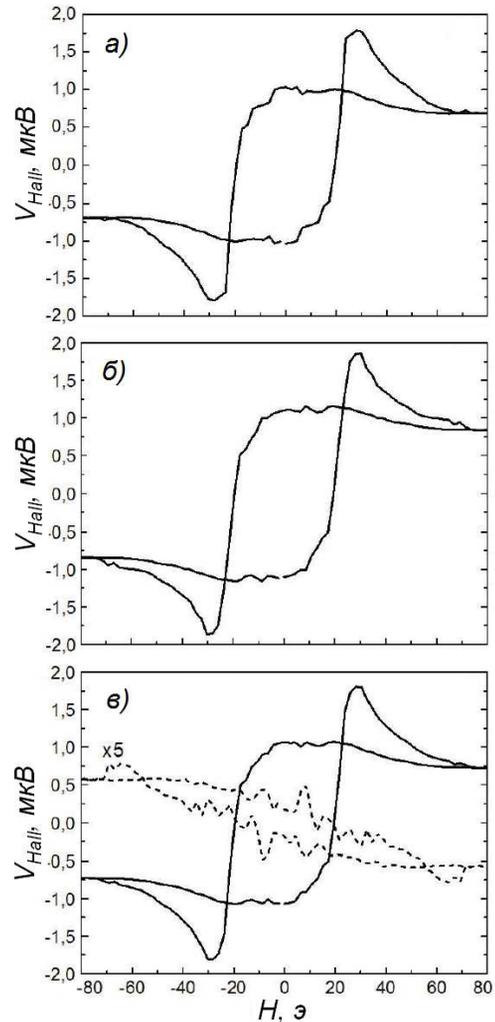


Рис. 3. Зависимости холловского напряжения V_{Hall} от приложенного магнитного поля для $V_{bias} = +2$ В (а) и -2 В (б). в) Четная и нечетная по V_{bias} компоненты (сплошная и пунктирная линии соответственно), полученные суммированием и вычитанием кривых а) и б)

ме E^2 , поправка к току (1) может содержать, например, входящее аналогичным образом выражение $(\mathbf{E} \cdot \mathbf{M})^2$, а также геометрическими погрешностями, например, в позиционировании образца по отношению к магнитному полю или направлению оси анизотропии намагниченности по отношению к сформированной структуре. Исследование этих явлений выходит за рамки настоящей работы.

Для изучения вида зависимости холловского напряжения от приложенной к ТМК разности потенциалов мы исследовали V_{Hall} в насыщающем внешнем магнитном поле при разных потенциалах, приложенных к структуре. Оказалось, что эта зависимость хорошо аппроксимируется формулой

$$V_{Hall} = AV_{bias} + BV_{bias}^2, \quad (22)$$

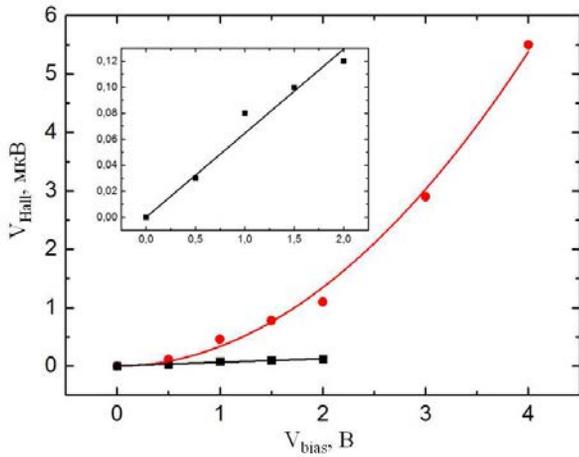


Рис. 4. Зависимости нечетного (квадраты) и четного (кружки) по V_{bias} холловского напряжения V_{Hall} от V_{bias} в насыщающем магнитном поле и их аппроксимация прямой (черная линия) и параболой (красная линия) соответственно. На вставке показана зависимость нечетного холловского напряжения от V_{bias} в увеличенном масштабе

т. е. холловское напряжение содержит линейный и квадратичный по приложенной разности потенциалов вклад. На рис. 4 показаны зависимости нечетной и четной частей холловского напряжения от приложенной разности потенциалов. Видно, что нечетная часть хорошо аппроксимируется линейной зависимостью, а четная — квадратичной.

Сравнивая результаты измерений, приведенные на рис. 4, с теоретической формулой (21), можно было бы предположить, что константа наведенного внешним полем спин-орбитального взаимодействия a_E на один-два порядка больше, чем константа a_R , связанная с нецентросимметричностью системы. Поскольку a_E не дает линейного по напряжению вклада в эффект Холла, это привело бы к доминированию квадратичного вклада над линейным, что наблюдается в эксперименте. Однако, кроме приведенных в (21) линейных по напряжению эффектов, в системе есть и другие линейные эффекты: аномальный эффект Холла в CoFeV приведет к разделению зарядов, которые затем могут туннелировать через барьер в Pt; спин-поляризованный ток, текущий в платине, даст холловское напряжение за счет обратного спинового эффекта Холла. Сумма всех линейных эффектов может оказаться меньше предсказанного в (21). Также возможны и квадратичные эффекты из-за нелинейности вольт-амперной характеристики (т. е. нелинейности $j_x(U)$ в нецентросимметричном барьере (эффекта, аналогичного возникающему в p - n -переходе). Заметим, однако, что только последним механизмом

(без учета спин-орбитального взаимодействия в барьере) невозможно было бы объяснить полученный экспериментальный результат. Это связано с тем, что квадратичный по напряжению вклад в вольт-амперную характеристику всегда меньше линейного: направление тока проводимости меняется при смене знака разности потенциалов. Мы же в эксперименте наблюдаем сохранение знака эффекта Холла при смене знака разности потенциалов в соответствии с формулой (22).

Уместно здесь привести оценки тока, определяемого формулой (21), для параметров нашего ТМК. Для оценок возьмем сопротивление ТМК, равное $R = 1$ кОм, площадь $S = 60$ мкм², тогда при приложении разности потенциалов $U = 1$ В плотность электрического тока, протекающего через ТМК, равна $j_x = 1.7 \cdot 10^3$ А/см². Если энергия Ферми $\varepsilon_F = 5$ эВ, то $k_F = 1.2 \cdot 10^8$ см⁻¹, и из формулы (17) получаем $k_F/v = 6 \cdot 10^{-6}$. Эта оценка сильно занижена, так как формула (17) не содержит экспоненциальной зависимости сопротивления от толщины барьера, наблюдающейся в эксперименте. Учитывая, что потенциал V в гамильтониане (2) на самом деле является произведением высоты барьера V_0 и толщины диэлектрика L_I при стремлении первого к бесконечности, а второго к нулю, добавим в формулу (17) феноменологически множитель $\exp(-2\sqrt{L_I v})$, который отвечает за экспоненциально убывающую вероятность туннелирования электронов через барьер при больших v . Тогда получим грубую оценку $k_F/v \sim 0.165$. При $J = 1$ эВ, $a_E = a_R \sim 3 \cdot 10^{-2}$ (взято для оценки и соответствует литературным данным для константы Рашба на границе Co и Pt [13, 14]), удельном сопротивлении платины $\rho = 1.07 \cdot 10^{-7}$ Ом·м и длине между контактами 3 и 4, между которыми измеряется холловское напряжение, $w = 8$ мкм имеем (также добавив в (21) экспоненту) линейное холловское напряжение, индуцированное “объемным” вкладом в ток, 0.018 мкВ, квадратичное напряжение 0.02 мкВ и линейное холловское напряжение, индуцированное “поверхностным” вкладом в ток, 0.1 нВ, квадратичное — 0.12 нВ. Из этих оценок видно, во-первых, что “поверхностный” вклад в ток дает малую величину по сравнению с “объемным”. Во-вторых, линейное холловское напряжение по порядку величины совпадает с наблюдаемым в эксперименте (0.065 мкВ при $V_{bias} = 1$ В), что говорит о том, что данный механизм важно учитывать при интерпретации экспериментальных данных. Квадратичный же вклад в холловское напряжение по оценкам на порядок меньше экспериментального значения (0.34 мкВ).

Это может объясняться тем, что константа a_E в оценках занижена.

Для того чтобы разделить квадратичные вклады в эффект Холла, нужно изготовить структуру ферромагнетик/туннельный барьер/ферромагнетик и либо проводить холловские измерения одновременно в обоих слоях ферромагнетика, либо измерять холловское напряжение в одном из слоев и сравнивать его в ферромагнитном и антиферромагнитном состояниях системы. Тогда по формулам (19), (20) можно выделить вклад от нецентросимметричности и от стороннего поля в барьере. Зависимость V_{Hall} от толщины электрода, в котором проводятся измерения, позволит экспериментально отделить “поверхностный” ток от “объемного”: сопротивление слоя обратно пропорционально его толщине t , “поверхностный” ток не зависит от толщины, а “объемный” пропорционален ей при t меньше длины спиновой релаксации λ_s . Кроме того, нужно учесть накопление спина в электроде при малых толщинах [15], и в итоге нетрудно определить, какой из вкладов доминирует в эффекте Холла. Однако изготовление структур ферромагнетик/туннельный барьер/ферромагнетик с очень тонким верхним слоем сопряжено с рядом технологических трудностей. В частности, верхний слой ферромагнетика окисляется на воздухе, а защитить его слоем изолятора нельзя, поскольку необходимо изготовить токоподводящие и измерительные электрические контакты. Решение технологических проблем и более детальное исследование туннельного эффекта Холла требует отдельного рассмотрения.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, теоретически и экспериментально исследован эффект Холла в туннельном контакте. Рассмотрена как асимметрия вероятности рассеяния электронов на туннельном барьере (аналог механизма skew scattering в аномальном эффекте Холла), так и сдвиг электронов при пролете барьера (аналог механизма side jump), и найдены объемные холловские токи в металлических берегах, а также поверхностный (прижатый к диэлектрическому барьеру) ток. Показано, что в туннельном магнитном контакте в системе имеется квадратичное по приложенной разности потенциалов холловское напряжение. В эксперименте с CoFeB (10 нм)/MgO (1.5 нм)/Pt (1 нм), в котором холловское напряжение измерялось в платиновом электроде, квадратичный вклад в него доминирует над линейным. Наличие квадратичного эффекта Холла (холловского выпрямления) может быть свя-

зано, в частности, со спин-орбитальным взаимодействием, индуцированным сильным электрическим полем (порядка 10^9 В/м), которое возникает в барьере под действием приложенной к туннельному контакту разности потенциалов.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №21-12-00271).

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A. H. MacDonald, and N. P. Ong, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1539 (2010).
2. J. Sinova, S. O. Valenzuela, J. Wunderlich, C. H. Back, and T. Jungwirth, *Rev. Mod. Phys.* **87**, 1213 (2015).
3. S. A. Tarasenko, V. I. Perel', and I. N. Yassievich, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 056601 (2004).
4. A. Matos-Abiague and J. Fabian, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 056602 (2015).
5. A. Vedyayev, N. Ryzhanova, N. Strelkov, and B. Dieny, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 247204 (2013).
6. A. Vedyayev, N. Ryzhanova, N. Strelkov, M. Titova, M. Chshiev, B. Rodmacq, S. Auffret, L. Cuchet, L. Nistor, and B. Dieny, *Phys. Rev. B* **95**, 064420 (2017).
7. A. V. Vedyayev, M. S. Titova, N. V. Ryzhanova, M. Ye. Zhuravlev, and E. Y. Tsybal, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 032406 (2013).
8. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
9. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, Москва (1989).
10. A. M. Kriman, N. C. Kluksdahl, and D. K. Ferry, *Phys. Rev. B* **36**, 5953 (1987).
11. Е. А. Караштин, *ФТТ* **64**, 1311 (2022).
12. И. Ю. Пашенькин, М. В. Сапожников, Н. С. Гусев, В. В. Рогов, Д. А. Татарский, А. А. Фраерман, *ЖТФ* **89**, 1732 (2019).
13. Е. А. Karashtin, *J. Magn. Magn. Mater.* **552**, 169193 (2022).
14. N. S. Gusev, A. V. Sadovnikov, S. A. Nikitov, M. V. Sapozhnikov, and O. G. Udalov, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 157202 (2020).
15. A. Brataas, Y. Tserkovnyak, G. E. W. Bauer, and B. I. Halperin, *Phys. Rev. B* **66**, 060404(R) (2002).

РАВНОВЕСИЕ СФЕРИЧЕСКОГО НАМАГНИЧИВАЮЩЕГОСЯ ТЕЛА В КАПЛЕ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В ОДНОРОДНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

О. А. Шарова^{a,b}, *А. С. Виноградова*^{b*}, *К. Л. Согомонян*^a, *Д. А. Пелевина*^{a,b},
В. А. Налетова^b

^a *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Механико-математический факультет
119991, Москва, Россия*

^b *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Научно-исследовательский институт механики
119192, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 3 июля 2022 г.,
после переработки 3 июля 2022 г.
Принята к публикации 6 июля 2022 г.

Экспериментально и теоретически изучается равновесие сферического намагничивающегося тела в капле магнитной жидкости, расположенной на горизонтальной плоскости, в однородном горизонтальном магнитном поле. Численно получены зависимости высоты левитации шара от объема магнитной жидкости и величины приложенного магнитного поля. В отличие от вертикального поля, в котором теоретически предсказана и экспериментально подтверждена заметная левитация тела, в горизонтальном поле теория предсказывает лишь очень малый подъем шара, что и подтверждает эксперимент: левитация тела не наблюдается. Также экспериментально исследуется случай однородного наклонного магнитного поля. Обнаружено, что шар может левитировать не только в вертикальном, но и в наклонном магнитном поле (в некотором диапазоне углов наклона).

*Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума
«Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.*

DOI: 10.31857/S0044451023010029

EDN: NMRFQT

1. ВВЕДЕНИЕ

Свободная поверхность магнитной жидкости (МЖ) меняет свою форму в переменных магнитных полях. Этот эффект кроме научного имеет также широкое практическое значение для решения многих задач современной техники и медицины: например, при моделировании и конструировании движителей, дозаторов, насосов, клапанов, работа которых основана на управлении положением и движением МЖ путем изменения магнитного поля. Контроль МЖ в основном осуществляется с помощью неоднородных магнитных

полей постоянных магнитов [1–5], электромагнитов [6], катушек [1, 7] и проводников [8] с током, но также можно использовать, например, однородное вращающееся [9, 10], однородное наклонное [11], линейно поляризованное переменное [12] магнитные поля. Неоднородные магнитные поля могут быть созданы и при помощи хорошо намагничивающихся тел, помещенных во внешнее приложенное однородное магнитное поле. Таким образом, определенный интерес представляет класс задач на определение формы поверхности МЖ в магнитных полях различных намагничивающихся тел. К такому классу относится и задача, рассмотренная в данной статье.

В работах [13–17] в однородном горизонтальном магнитном поле экспериментально и теоретически исследованы формы поверхности конечных объемов МЖ вблизи намагничивающихся тел: ша-

* E-mail: vinogradova-as@mail.ru

ра [13], цилиндра [14, 15] или пластины [16, 17]. В работах [13–15] считалось, что МЖ намагничена до насыщения и ее намагниченность много меньше величины магнитного поля. Формы свободной поверхности бесконечного объема и капли МЖ, удерживаемой магнитным полем намагничивающегося клина на наклонной плоскости, в однородном горизонтальном магнитном поле изучены теоретически и экспериментально [18]. В работах [19–26] теоретически и экспериментально исследованы формы поверхности МЖ, налитой в сосуд и содержащей тело из хорошо намагничивающегося материала (цилиндр [19–22, 26] или шар [19, 20, 23–25]), в различных внешних однородных магнитных полях: горизонтальном [21–25], вертикальном [19–26] или наклонном [19, 21, 22, 25].

Магнитные, немагнитные и намагничивающиеся тела, погруженные в МЖ, могут подвергаться действию магнитных сил. Эти силы связаны с неоднородностью магнитного поля или с разрывами магнитных характеристик на контактной поверхности различных сред. В пионерской работе Розенцвейга [27] впервые экспериментально продемонстрирована левитация магнита в форме диска в цилиндрическом сосуде, заполненном МЖ, и получено выражение для силы, действующей на магнит. Эта сила связана с неоднородностью поля в окрестности магнита, при этом градиент поля всегда направлен к магниту. Стоит отметить, что немагнитные тела также могут левитировать в сосудах с МЖ при особых условиях даже в однородном магнитном поле, поскольку поверхность МЖ искажает приложенное поле. В работах [28–30] экспериментально и теоретически исследована сила, действующая на твердое немагнитное сферическое [28, 29] или цилиндрическое [30] тело, погруженное в цилиндрический контейнер с МЖ, во внешнем однородном вертикальном поле.

А могут ли тела из намагничивающегося материала левитировать в сосуде, заполненном МЖ, в приложенном однородном магнитном поле? В работе [31] приведены общие выражения для сил, действующих на объемы намагничивающихся сред, расположенные внутри МЖ, в однородном и неоднородном магнитных полях. В отличие от магнитов, тела (сферические и цилиндрические) из намагничивающегося материала не всегда будут левитировать в цилиндрическом сосуде с МЖ во внешнем однородном горизонтальном поле: численно показано [32], что это зависит от взаимного расположения тела и стенок сосуда. Была вычислена [33] сила, действующая на постоянный цилиндрический магнит,

намагниченный поперек его оси и находящийся в цилиндрическом сосуде с МЖ. В работе [34] показано, что в однородном магнитном поле есть аналогия между магнитами и намагничивающимися телами в сосудах специальной формы: эллипсоидальной, цилиндрической и в плоском канале с МЖ. Получены аналитические формулы для силы, действующей на сферическое намагничивающееся тело в однородном вертикальном магнитном поле в сферическом сосуде с МЖ. Показано, что если магнитная проницаемость окружающей среды меньше проницаемости МЖ, то возможна левитация тела при любой величине магнитной проницаемости вещества тела. В работах [35, 36] теоретически показана возможность левитации сферического тела из намагничивающегося материала в МЖ около горизонтальной плоскости в однородном горизонтальном и вертикальном магнитных полях.

Тела из намагничивающегося материала также могут левитировать и в малых объемах МЖ со свободной поверхностью (как раз такой вопрос исследуется в данной работе). В работе [37] теоретически исследовано равновесие намагничивающегося шара в капле МЖ, расположенной на горизонтальной подложке, в вертикальном однородном приложенном магнитном поле (без учета силы тяжести и поверхностного натяжения). В безындукционном приближении получено аналитическое выражение для силы, действующей на тело со стороны МЖ. Также численно получены зависимости высоты левитации шара от объема МЖ и величины приложенного поля. В работе [38] экспериментально исследовано равновесие намагничивающегося шара в капле МЖ в вертикальном поле, а при теоретическом анализе учитывалась еще и сила тяжести. Получены зависимости высоты левитации шара от объема МЖ и величины приложенного поля. Но может ли намагничивающийся шар левитировать в капле МЖ, расположенной на горизонтальной подложке, в другом магнитном поле, например, горизонтальном или наклонном?

Чтобы ответить на этот вопрос, в данной статье экспериментально и теоретически изучается равновесие хорошо намагничивающегося сферического тела в капле МЖ в однородном горизонтальном магнитном поле. Исследованы формы поверхности МЖ фиксированного объема около намагничивающегося шара и сила, действующая на тело. Проводится экспериментальное исследование равновесия намагничивающегося шара в капле МЖ также и в однородном наклонном магнитном поле. Результаты, полученные в [38], используются в данной рабо-

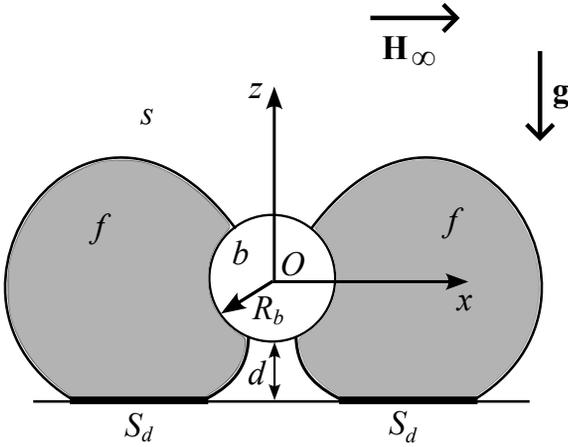


Рис. 1. Схематическое изображение намагничивающегося шара в капле МЖ в однородном горизонтальном магнитном поле

те.

2. ТЕОРИЯ

Рассмотрим задачу о равновесии намагничивающегося шара (радиусом R_b , массой M , объемом V_b) в капле МЖ объемом V_f , расположенной на горизонтальной плоскости, в однородном горизонтальном магнитном поле \mathbf{H}_∞ под действием силы тяжести \mathbf{g} (рис. 1). Шар и МЖ находятся в окружающей немагнитной среде. Система координат (x, y, z) введена так, что точка $(0, 0, 0)$ совпадает с центром сферического тела, ось z вертикальна, а ось x направлена по магнитному полю.

Задача решается в следующих предположениях:

- 1) вся система находится в равновесии;
- 2) магнитные проницаемости всех сред постоянны: $\mu_i = \text{const}$, $i = f, b$, $\mu_s = 1$ (здесь и далее индексы « f », « b » и « s » относятся к параметрам соответственно МЖ, тела и окружающей среды);
- 3) пренебрегается поверхностным натяжением;
- 4) выполнено безындукционное приближение: $\mu_f - 1 \ll 1$, т.е. речь идет о слабо намагничивающейся МЖ, которая не искажает магнитное поле от шара;
- 5) форма поверхности МЖ симметрична относительно плоскости $x = 0$.

Уравнения равновесия немагнитной среды и МЖ имеют следующий вид:

$$\nabla p_s = -\rho_s g \mathbf{e}_z, \quad \nabla p_f = -\rho_f g \mathbf{e}_z, \quad (1)$$

где ρ_s и ρ_f — плотности немагнитной среды и МЖ. Интегрируя выражения (1), получим давления в немагнитной среде и МЖ:

$$p_s = p_{0s} - \rho_s g z, \quad p_f = p_{0f} - \rho_f g z, \quad (2)$$

где $p_{0s, f} = \text{const}$.

На поверхности МЖ $z = h(x, y)$ выполнено динамическое граничное условие ($A_s^f = A_f - A_s$)

$$[-p + \tau_{nn}^H]_s^f = 0, \quad \tau_{ij}^H = \frac{H_i B_j}{4\pi} - \frac{\mathbf{H} \cdot \mathbf{B}}{8\pi} g_{ij}, \quad (3)$$

где $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$. В безындукционном приближении верно следующее равенство [31]:

$$[\tau_{nn}^H]_s^f = -\frac{H^2}{8\pi} (\mu_f - 1). \quad (4)$$

Здесь \mathbf{H} — магнитное поле около поверхности намагничивающегося шара в однородном приложенном горизонтальном магнитном поле \mathbf{H}_∞ , не искаженное МЖ. Выражение для модуля поля H имеет следующий вид [39]:

$$H = H_\infty \sqrt{\frac{9x^2(y^2 + z^2)D^2}{r^{10}} + \left(1 + \frac{D}{r^3} - \frac{3x^2 D}{r^5}\right)^2}, \quad (5)$$

где

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad D = R_b^3 \frac{1 - \mu_b}{2 + \mu_b}.$$

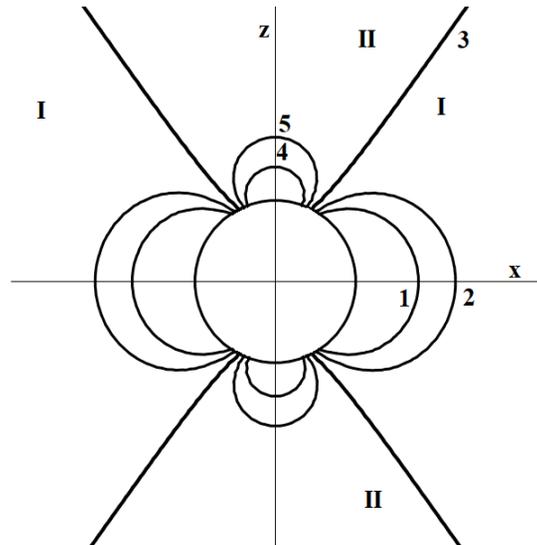


Рис. 2. Изолинии модуля магнитного поля: $H = 7H_\infty/6$ (1), $H = 13H_\infty/12$ (2), $H = H_\infty$ (3), $H = 5H_\infty/6$ (4), $H = 11H_\infty/12$ (5)

На рис. 2 приведены линии постоянного значения модуля магнитного поля. Видно, что $H > H_\infty$ слева

и справа от шара (в областях I) и $H < H_\infty$ сверху и снизу от шара (в областях II). Области I и II отделены друг от друга линией 3: $H = H_\infty$. Таким образом, при включении внешнего однородного горизонтального поля МЖ занимает свое положение равновесия слева и справа от шара, тем самым стремясь в область больших магнитных полей.

Итак, из выражений (2), (3) и (4) можно получить уравнение для определения статической формы поверхности МЖ $z = h(x, y)$:

$$\frac{H^2}{8\pi}(\mu_f - 1) - gz(\rho_f - \rho_s) = C = p_{0s} - p_{0f}. \quad (6)$$

Константу C можно определить, например, задав точку (x_0, y_0, z_0) , принадлежащую поверхности МЖ. Обозначим $H_0 = H(x_0, y_0, z_0)$, тогда получим

$$C = \frac{H_0^2}{8\pi}(\mu_f - 1) - gz_0(\rho_f - \rho_s). \quad (7)$$

Вертикальная составляющая силы, действующей на шар, имеет следующий вид [38]:

$$F_z = -(\rho_f - \rho_s)gV_f + g(\rho_f - \rho_s)(z_0 + d + R_b)|S_d| + \rho_s g V_b + \iint_{S_d} \frac{H^2 - H_0^2}{8\pi}(\mu_f - 1)dS, \quad (8)$$

где d — высота левитации шара, S_d — поверхность контакта МЖ с горизонтальной плоскостью, $|S_d|$ — площадь S_d .

Уравнение равновесия шара имеет вид

$$-Mg + F_z = 0. \quad (9)$$

3. ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЕТ

3.1. Алгоритм расчета

Алгоритм расчета формы поверхности, объема МЖ и силы, действующей на шар, реализован в программном пакете Maple в размерном виде. Вначале фиксируются параметры $\rho_f, \rho_s, R_b, M, \mu_s, \mu_b, \mu_f$. Для заданного параметра H_∞ напряженность магнитного поля вокруг тела H задается по формуле (5). Далее выбирается z_0 — z -координата точки $(x_0 = \sqrt{R_b^2 - z_0^2}, y_0 = 0, z_0)$ на поверхности шара, принадлежащая свободной поверхности МЖ. В этой точке можно вычислить значение магнитного поля $H_0 = H(x_0, y_0, z_0)$ по формуле (5) и константу C по формуле (7). Далее для заданной константы C ищется форма поверхности МЖ по формуле (6).

При расчете параметр d (расстояние от шара до дна) может принимать значения на промежутке

$[0, d_{max}]$, где d_{max} — максимально возможная высота левитации шара, соответствующая минимуму координаты z на свободной поверхности МЖ. Промежуток $[0, d_{max}]$ разбивается на малые промежутки Δd . Для каждого $d_i = i\Delta d$ рассчитывается площадь $|S_d|$ контакта МЖ с дном, объем V_f и сила F_z по формуле (8). Объем МЖ V_f рассчитывается следующим образом. Ось z разбивается на малые промежутки Δz . В каждом узле разбиения $z = z_i$ рассчитывается площадь $|S_i|$ сечения объема МЖ горизонтальной плоскостью $z_i = \text{const}$. Далее $V_f \sim \sum_i |S_i| \Delta z$. Таким образом, строятся зависимости $F_z = F_z(d)$ и $V_f = V_f(d)$, из которых находятся такие d и V_f , что выполняется уравнение равновесия шара (9).

Итак, при фиксированной величине приложенного магнитного поля H_∞ для различных начальных точек z_0 можно найти пары (V_f, d) и построить зависимость $d = d(V_f)$. Из множества зависимостей $d = d(V_f)$, построенных для разных значений H_∞ , можно получить зависимость $d = d(H_\infty)$, зафиксировав объем V_f .

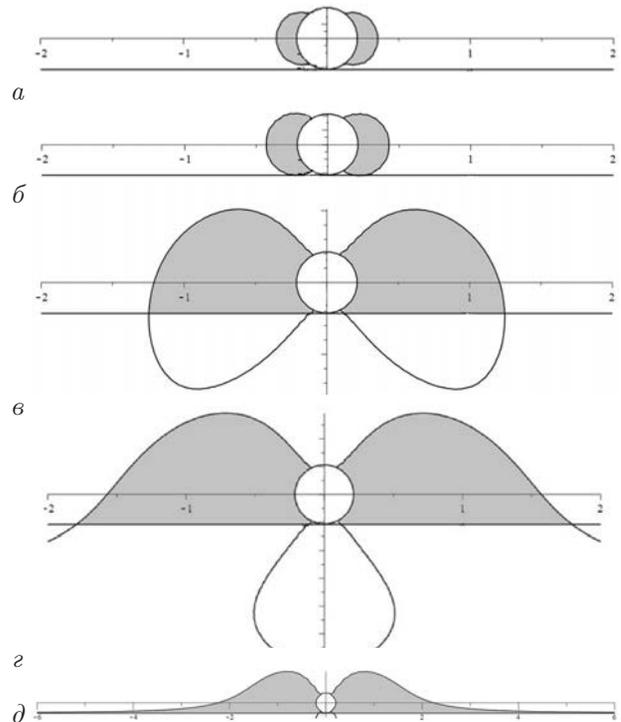


Рис. 3. Формы поверхности МЖ (сечения плоскостью $y = 0$) при $H_\infty = 450$ Э для разных значений параметра $z_0 = 0.174$ см (а), 0.18257 см = z_{min} (б), 0.191 см (в), 0.1912 см (г), 0.19131 см = z_{max} (д)

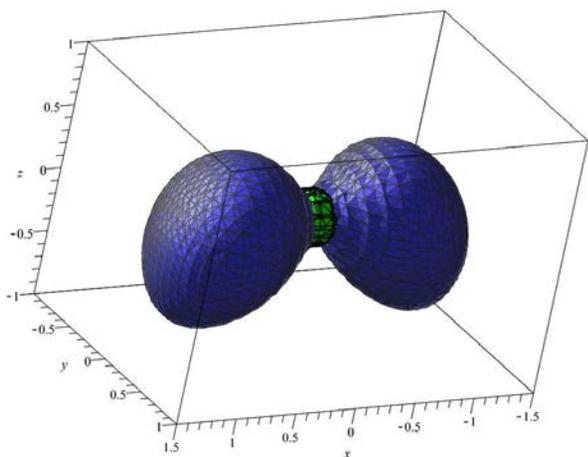


Рис. 4. 3D-модель поверхности МЖ при $z_0 = 0.191$ см

3.2. Формы поверхности МЖ

Далее по тексту приводятся результаты численных расчетов при экспериментальных параметрах (см. разд. 4): $M = 0.15$ г, $R_b = 0.215$ см, $\mu_b = 3.62$, $\mu_f = 1.42$, $\rho_f = 1.2$ г/см³, $\rho_s = 0.9$ г/см³, $g = 981$ см/с². На рис.3 изображены различные формы поверхности МЖ (сечения плоскостью $y = 0$) при $H_\infty = 450$ Э в зависимости от z_0 для $d = 0$. Помимо сечений плоскостью $y = 0$, на рис. 4 приведена 3D-модель поверхности МЖ при $z_0 = 0.191$ см.

Нужно отметить, что $d \geq 0$ (возможна левитация шара) только в некотором диапазоне z_0 : $z_{min} \leq z_0 \leq z_{max}$. Если $z_0 < z_{min}$ ($V_f < V_{min}$), то МЖ собирается в капли справа и слева от тела и не имеет контакта с дном, см. рис. 3а. Если $z_0 = z_{min}$, то нижняя часть поверхности МЖ касается дна в двух точках, см. рис. 3б. В случае, когда $z_0 > z_{max}$ ($V_f > V_{max}$), ситуация не соответствует геометрии рассматриваемой задачи, так как при больших объемах верхняя поверхность МЖ не пересекает дна сосуда и капля как таковая не образуется, см. рис. 3д при $z_0 = z_{max}$.

3.3. Решение задачи о равновесии шара

На рис. 5 изображены зависимости $d = d(V_f)$ при разных значениях H_∞ . На этом графике видно, на какой высоте d будет левитировать шар массой M в капле МЖ объемом V_f , если включить поле H_∞ . Также на рис. 5 видно, какой нужен минимальный объем МЖ, чтобы при заданном поле H_∞ шар мог левитировать. Стоит отметить, что каждая из зависимостей на рис. 5 обрывается в некоторой точке $V_f = V_{max}$, находящейся вне изображенной области.

На рис.6 изображена зависимость $d = d(H_\infty)$ при $V_f = 0.18$ мл. Видно, что существует минимальное поле H_∞ , при котором шар может левитировать в капле МЖ объемом V_f .

3.4. Сравнение горизонтального и вертикального полей

Зависимости $d = d(V_f)$ при $H_\infty = 450$ Э для горизонтального и вертикального [38] полей изображены на рис.7. Стоит отметить, что линия 1 для вертикального поля также обрывается в некоторой точке $V_f = V_{max}$. Результаты численного расчета, проведенного в данной статье и в [38], показывают, что в отличие от вертикального магнитного поля, в котором тело левитирует на высоте нескольких миллиметров при малых объемах МЖ и в слабых магнитных полях, в горизонтальном поле тело может левитировать только на высоте нескольких десятых долей миллиметра, и происходит это только при относительно больших объемах МЖ и в достаточно сильных полях.

4. ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве немагнитной среды было выбрано трансформаторное масло с плотностью $\rho_s = 0.93$ г/см³. Использовалась МЖ на воде, изготовленная в ООО НПП «АМ-Куб» (г. Екатеринбург), с магнитной проницаемостью $\mu_f = 1.42$ и плотностью $\rho_f = 1.2$ г/см³. Плотность ρ_f определялась с помощью взвешивания известного объема МЖ. Магнитная проницаемость μ_f определялась методом подвешивания капли в известном неоднородном магнитном поле [40]. Объем МЖ V_f дозировался при помощи либо шприца, либо механического дозатора.

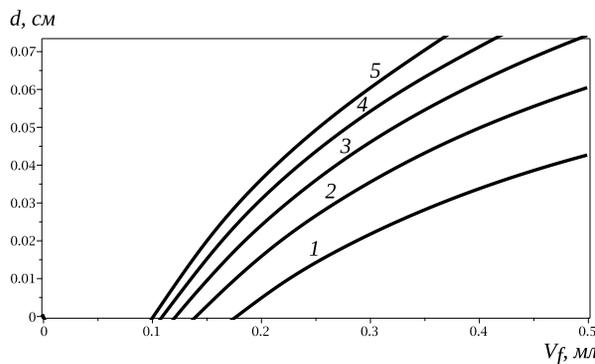


Рис. 5. Зависимости $d = d(V_f)$ при разных значениях параметра $H_\infty = 250$ Э (1), 300 Э (2), 350 Э (3), 400 Э (4), 450 Э (5)

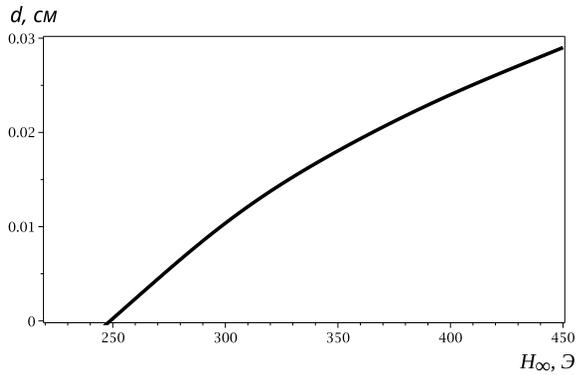


Рис. 6. Зависимость $d = d(H_\infty)$ при $V_f = 0.18$ мл

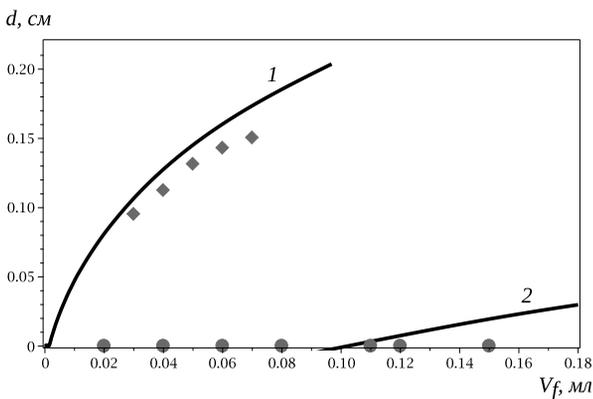


Рис. 7. Зависимости $d = d(V_f)$ при $H_\infty = 450$ Э. Сплошные линии представляют результаты численного моделирования для вертикального (1) [38] и горизонтального (2) полей; ромбики — экспериментальные данные для вертикального поля [38]; кружки — экспериментальные данные для горизонтального поля (см. разд. 4)

В качестве намагничивающегося сферического тела был взят шар из изотропного намагничивающегося эластомера на силиконовой основе с микрочастицами магнетита. Масса шара $M = 0.15$ г, радиус $R_b = 0.215$ см, магнитная проницаемость $\mu_b = 3.62$. Масса M определялась взвешиванием. Диаметр шара находился с помощью штангенциркуля. Для нахождения магнитной проницаемости μ_b использовался силовой метод: шар подвешивался к динамометру в известном неоднородном магнитном поле. Сила, действующая на шар малого диаметра в неоднородном магнитном поле, приведена в работе [31].

Однородное горизонтальное поле создавалось катушками Гельмгольца (радиусом 9.6 см).

4.1. Порядок проведения эксперимента

Сначала дно прямоугольной кюветы из оргстекла ($5 \times 2 \times 3$ см³) обрабатывалось воском, чтобы избежать прилипания к нему МЖ. После этого кювета заполнялась трансформаторным маслом и на ее дно с помощью шприца или дозатора помещался заданный объем МЖ. Затем в центр капли МЖ помещался намагничивающийся шар. Потом кювета ставилась в центр катушек Гельмгольца и включалось максимальное магнитное поле $H_\infty = 450$ Э. Значение поля уменьшалось ступенчато с шагом $\Delta H = 50$ Э до нуля. Формы поверхности МЖ фиксировались фотосъемкой. Таким образом было проведено 11 серий экспериментов с объемами МЖ от 0.02 до 0.41 мл.

4.2. Результаты эксперимента в однородном горизонтальном магнитном поле

По аналогии с теоретическими формами поверхности МЖ, построенными для разных z_0 и приведенными на рис. 3, фотографии экспериментальных форм поверхности МЖ (вид сбоку) различных объемов около намагничивающегося шара при $H_\infty = 450$ Э изображены на рис. 8. Итак, показано качественное совпадение теоретических и экспериментальных форм поверхности МЖ. В зависимости от объема МЖ возможны следующие ситуации: 1) поверхность МЖ не касается дна (рис. 8 а); 2) при контакте с дном МЖ находится над окружающей средой (рис. 8 б, в); 3) при контакте с дном МЖ находится под окружающей средой (рис. 8 г).

Результаты численного расчета, приведенные в предыдущем разделе (см. рис. 7), в отличие от заметной высоты левитации шара в вертикальном поле [38], предсказывали в горизонтальном поле малую высоту левитации в несколько десятых долей миллиметра. Такая разница в эффектах для вертикального и горизонтального полей была подтверждена экспериментально: ни в одной из проведенных серий эксперимента левитация шара в капле МЖ в горизонтальном поле не наблюдается. В горизонтальном поле эффект настолько мал, что сводится на нет влиянием факторов, не учитываемых при теоретическом описании (предположения 2–5 в разд. 2). При этом количественное различие между экспериментальными и рассчитанными значениями высоты левитации тела сравнимо в вертикальном и горизонтальном полях, см. рис. 7. Скорее всего как в вертикальном, так и в горизонтальном поле это различие также обусловлено предположениями 2–5.

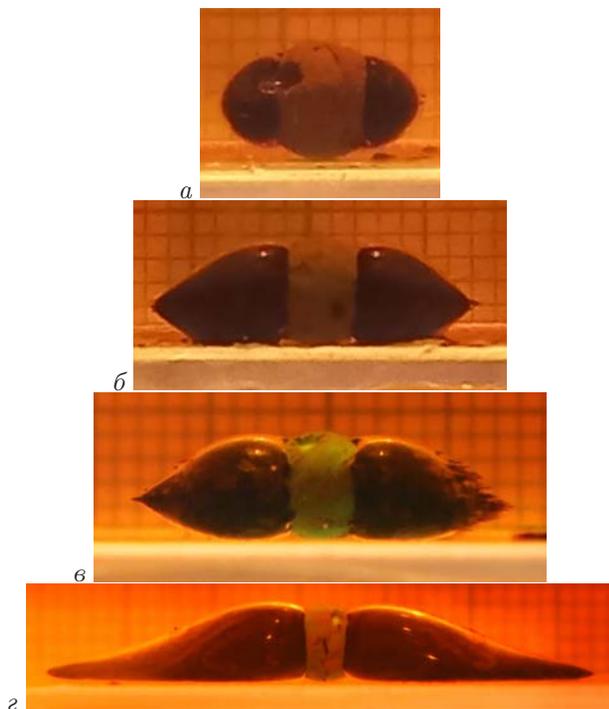


Рис. 8. Фотографии экспериментальных форм поверхности МЖ (вид сбоку) около намагничивающегося шара при $H_\infty = 450 \text{ Э}$ для разных значений объема МЖ $V_f = 0.02 \text{ мл}$ (а), 0.08 мл (б), 0.12 мл (в), 0.32 мл (г)

4.3. Результаты эксперимента в однородном наклонном магнитном поле

Если в горизонтальном поле в эксперименте левитация шара в капле МЖ не наблюдается, а в вертикальном поле шар левитирует на заметной высоте, то возникает вопрос: может ли намагничивающийся шар левитировать в капле МЖ, например, в однородном наклонном поле? Чтобы ответить на этот вопрос, был проведен следующий эксперимент.

Однородное наклонное магнитное поле создавалось двумя парами катушек Гельмгольца (радиусами 9.6 и 5.9 см). Величина поля была фиксированная, а угол α между направлением поля и вертикалью менялся в диапазоне от 0 (вертикальное) до 90° (горизонтальное). Были выполнены два типа эксперимента: 1) сначала включалось вертикальное поле ($\alpha = 0$), затем угол α ступенчато увеличивался по 10° до горизонтального поля ($\alpha = 90^\circ$); 2) сначала включалось горизонтальное поле ($\alpha = 90^\circ$), затем угол α ступенчато уменьшался по 10° до вертикального поля ($\alpha = 0$). Формы поверхности МЖ фиксировались фотосъемкой.

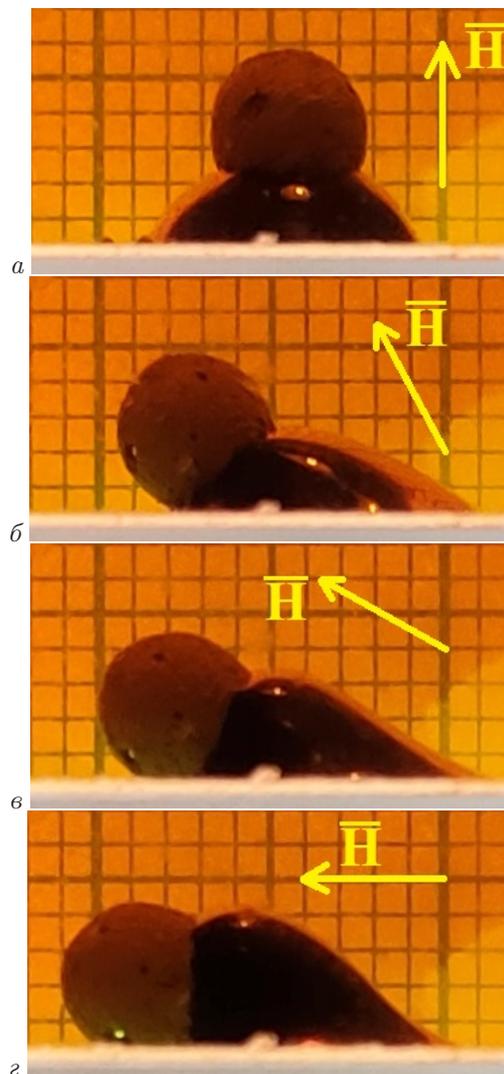


Рис. 9. Фотографии экспериментальных форм поверхности МЖ (вид сбоку) объемом $V_f = 0.06 \text{ мл}$ около намагничивающегося шара при $H_\infty = 450 \text{ Э}$ в эксперименте типа 1 для разных значений параметра $\alpha = 0$ (а), 30° (б), 60° (в), 90° (г)

Фотографии экспериментальных форм поверхности МЖ (вид сбоку) около намагничивающегося шара при $H_\infty = 450 \text{ Э}$ приведены на рис. 9 в эксперименте типа 1 для объема МЖ $V_f = 0.06 \text{ мл}$ и на рис. 10 в эксперименте типа 2 для объема МЖ $V_f = 0.15 \text{ мл}$. На рис. 9 и 10 видно, что в вертикальном и наклонном магнитных полях (в некотором диапазоне углов α) намагничивающийся шар может левитировать в капле МЖ, а в эксперименте типа 2 он левитирует даже с дополнительным весом МЖ, которая поднимается вместе с ним. В горизонтальном же поле шар не левитирует.

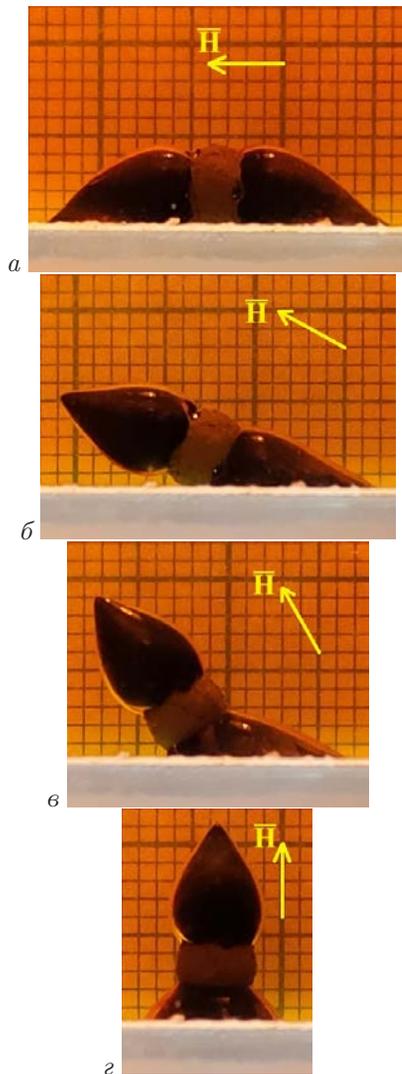


Рис. 10. Фотографии экспериментальных форм поверхности МЖ (вид сбоку) объемом $V_f = 0.15$ мл около намагничивающегося шара при $H_\infty = 450$ Э в эксперименте типа 2 для разных значений параметра $\alpha = 90^\circ$ (а), 60° (б), 30° (в), 0 (г)

Скорее всего, в горизонтальном поле, как и в вертикальном, и в наклонном, на тело все-таки действует сила, направленная вверх, т. е. оно становится «легче», но этой силы не достаточно для того, чтобы шар левитировал в капле МЖ, как он это делает в вертикальном и наклонном полях. Измерить такую маленькую силу сложно, но мы планируем это сделать с помощью экспериментального метода измерения силы, действующей на твердые немагнитные [28–30] и магнитные [41] тела, погруженные в сосуд с МЖ, во внешнем однородном вертикальном магнитном поле.

4.4. Практическая значимость

На основе намагничивающегося шара, находящегося в капле МЖ, в однородном приложенном наклонном магнитном поле может быть предложен прототип клапана, работа которого устроена следующим циклическим образом. В вертикальном поле шар левитирует в капле МЖ и перекрывает зазор между двумя горизонтальными плоскостями, см. рис. 9 а. Далее, с помощью наклона поля (угол α увеличивается) шар опускается на дно, и зазор между плоскостями открывается, см. рис. 9 б, в. В горизонтальном поле шар лежит на дне и зазор полностью открыт, см. рис. 9 г. Далее, с помощью обратного наклона поля (угол α уменьшается) шар опять поднимается (см. рис. 9 в, б) и закрывает зазор (см. рис. 9 а). Стоит отметить преимущество такого клапана перед аналогом [37], использующим лишь вертикальное поле: как в горизонтальном, так и в нулевом вертикальном поле шар лежит на дне, но в горизонтальном поле шар, являясь концентратором поля, еще и удерживает МЖ около себя. Таким образом, горизонтальное магнитное поле может предотвратить снос МЖ потоком окружающей среды или растекание МЖ по дну.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье приведены результаты экспериментального и теоретического исследований равновесия сферического намагничивающегося тела в капле МЖ, расположенной на горизонтальной плоскости, в однородном магнитном поле. Численно получены зависимости высоты левитации тела от объема МЖ и величины приложенного горизонтального магнитного поля. Расчеты показали, что при фиксированном значении приложенного поля существует минимальный объем МЖ, при котором тело может левитировать, и максимальный объем, при котором расчетная форма поверхности МЖ не пересекает дна сосуда и капля как таковая не образуется. Также из результатов расчетов следует, что при фиксированном объеме МЖ существует минимальная величина приложенного магнитного поля, необходимая для левитации тела.

В вертикальном поле [38] предложенная теория предсказывает заметную высоту левитации шара в несколько миллиметров при малых объемах МЖ и в слабых магнитных полях, что и подтверждает

эксперимент. Согласно предложенной теории, в горизонтальном поле сферическое тело может левитировать только на высоте нескольких десятых долей миллиметра при относительно больших объемах МЖ и в достаточно сильных полях. Такая разница в эффектах для вертикального и горизонтального полей была подтверждена экспериментально: ни в одной из проведенных серий эксперимента в горизонтальном поле левитация шара не наблюдается.

Также в данной работе впервые экспериментально показано, что намагничивающийся шар может левитировать в капле МЖ не только в вертикальном, но и в наклонном магнитном поле (в некотором диапазоне углов наклона).

Результаты настоящей работы вносят вклад в понимание сил, которые действуют в однородных магнитных полях на намагничивающиеся тела, находящиеся в малых объемах МЖ со свободной поверхностью. Также они могут быть использованы при разработке магнитоуправляемых устройств на основе МЖ и намагничивающихся тел.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-71-10002).

ЛИТЕРАТУРА

1. J.-C. Bacri, J. Lenglet, R. Perzynski et al., *JMMM* **122**, 399 (1993).
2. A. Hatch, A. E. Kamholz, G. Holman et al., *J. Microelectromech. Syst.* **10**, 215 (2001).
3. H. Hartshorne, C. J. Backhouse, and W. E. Lee, *Sens. Actuators B* **99**, 592 (2004).
4. C. Yamahata, M. Chastellain, V. K. Parashar et al., *J. Microelectromech. Syst.* **14**, 96 (2005).
5. L.-M. Fu, W.-C. Fang, T.-F. Hong et al., *Int. J. AUSMT* **4**, 77 (2014).
6. N. E. Greivell and B. Hannaford, *IEEE Trans. Biomed. Eng.* **44**, 129 (1997).
7. T. G. Liu, J. Wu, C. Xia et al., *Adv. Mater. Res.* **433–440**, 3767 (2012).
8. A. S. Vinogradova, V. A. Turkov, and V. A. Naletova, *JMMM* **470**, 18 (2019).
9. А. В. Лебедев, К. И. Морозов, *Письма в ЖЭТФ* **65**, 150 (1997).
10. К. И. Морозов, А. В. Лебедев, *ЖЭТФ* **118**, 1188 (2000).
11. А. А. Кубасов, *Магнитная гидродинамика* **32**, 374 (1996).
12. Ю. К. Братухин, А. В. Лебедев, *ЖЭТФ* **121**, 1298 (2002).
13. В. В. Гогосов, А. Я. Симоновский, Г. А. Шапошникова, *Труды МИАН СССР* **186**, 140 (1989).
14. В. В. Гогосов, А. Я. Симоновский, *Изв. АН СССР, сер. МЖГ* **2**, 3 (1989).
15. V. V. Gogosov, A. Ya. Simonovskii, and R. D. Smolkin, *JMMM* **85**, 227 (1990).
16. В. В. Гогосов, О. А. Гришанина, В. В. Кирюшин и др., *Магнитная гидродинамика* **34**, 40 (1998).
17. В. В. Гогосов, О. А. Гришанина, В. В. Кирюшин и др., *Магнитная гидродинамика* **34**, 50 (1998).
18. В. В. Кирюшин, О. Р. Параскевопуло, *Изв. АН СССР, сер. МЖГ* **4**, 113 (1992).
19. K. Zimmermann, V. A. Naletova, I. Zeidis et al., *Magnetohydrodynamics* **44**, 175 (2008).
20. В. А. Налетова, Д. А. Пелевина, В. А. Турков, *Изв. РАН, сер. МЖГ* **6**, 3 (2009).
21. V. A. Naletova, V. A. Turkov, D. A. Pelevina et al., *JMMM* **324**, 1253 (2012).
22. J. Popp, I. Zeidis, K. Zimmermann et al., *Magnetohydrodynamics* **49**, 468 (2013).
23. V. Bashtovoi, A. Motsar, V. Naletova et al., *Magnetohydrodynamics* **49**, 592 (2013).
24. D. Pelevina, V. Naletova, V. Bashtovoi et al., *Magnetohydrodynamics* **50**, 83 (2014).
25. В. Г. Баштовой, А. А. Моцар, В. А. Налетова и др., *ЖТФ* **85**, 23 (2015).
26. Д. А. Пелевина, *Изв. РАН, сер. МЖГ* **6**, 15 (2016).
27. R. E. Rosensweig, *Nature* **5036**, 613 (1966).
28. A. S. Ivanov, A. F. Pshenichnikov, and C. A. Khokhryakova, *Phys. Fluids* **32**, 112007 (2020).
29. A. S. Ivanov, A. F. Pshenichnikov, C. A. Khokhryakova et al., *Phys. Fluids* **33**, 112001 (2021).
30. C. A. Khokhryakova, A. F. Pshenichnikov, and A. V. Lebedev, *Magnetohydrodynamics* **55**, 73 (2019).
31. В. А. Налетова, *Лекции по феррогидродинамике*, Издательство ЦПИ при механико-математическом факультете МГУ, Москва (2005).

32. А. Ю. Чухров, *Магнитная гидродинамика* **26**, 140 (1990).
33. Э. Я. Блум, М. М. Майоров, А. О. Цеберс, *Магнитные жидкости*, Зинатне, Рига (1989).
34. А. С. Квитанцев, В. А. Налетова, В. А. Турков, *Изв. РАН, сер. МЖГ* **3**, 12 (2002).
35. А. Н. Вислович, С. И. Лобко, Г. С. Лобко, *Магнитная гидродинамика* **22**, 43 (1986).
36. A. N. Vislovich, S. I. Lobko, and G. S. Lobko, *JMMM* **65**, 289 (1987).
37. D. Pelevina, O. Sharova, A. Vinogradova et al., *Magnetohydrodynamics* **54**, 97 (2018).
38. D. A. Pelevina, O. A. Sharova, D. I. Merkulov et al., *JMMM* **494**, 165751 (2020).
39. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1992).
40. Г. А. Тирский, В. В. Гогосов, А. Н. Голубятников, *Отчет НИИ Механики МГУ* **2238** (1989).
41. Ю. Д. Барков, В. Е. Фертман, *Магнитная гидродинамика* **14**, 23 (1978).

СРАВНЕНИЕ УСЛОВИЙ РОСТА, СТРУКТУРНЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ОКСИБОРАТОВ Cu_2MBO_5 (M = Cr, Fe, Mn) СО СТРУКТУРОЙ ЛЮДВИГИТА

Е. М. Мошкина ^{a*}, Н. А. Бельская ^b, М. С. Моложеев ^{a,c,d}, А. Ф. Бовина ^a,
К. А. Шабанова ^{e,f}, Д. Кох ^{e,f}, Ю. В. Сереткин ^{g,h}, Д. А. Великанов ^a, Е. В. Еремин ^a,
А. С. Крылов ^a, Л. Н. Безматерных ^a

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

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

^c Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, Россия

^d Дальневосточный государственный университет путей сообщения
680000, Хабаровск, Россия

^e Сибирский государственный университет науки и технологий
660037, Красноярск, Россия

^f Федеральный исследовательский центр Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

^g Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

^h Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 7 июля 2022 г.,
после переработки 14 августа 2022 г.
Принята к публикации 16 августа 2022 г.

Монокристаллы медных оксиборатов со структурой людвигита Cu_2MBO_5 (M = Cr, Fe, Mn) с разными замещениями в трехвалентной подсистеме были получены из растворов-расплавов на основе Bi_2O_3 – MoO_3 – Na_2O – B_2O_3 . Проведено подробное сравнение структурных свойств полученных соединений с помощью методов рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света. С помощью данных методик также проанализирована степень катионного упорядочения в данных людвигитах. Представлены и проанализированы температурные и полевые зависимости намагниченности полученных людвигитов Cu_2MBO_5 (M = Cr, Fe, Mn).

Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума
«Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.

DOI: 10.31857/S0044451023010030

EDN: NMXIAV

1. ВВЕДЕНИЕ

Медные оксибораты со структурой людвигита $\text{Cu}_2\text{M}^{3+}\text{BO}_5$ (M — ион переходного металла) могут быть выделены в отдельный подкласс в рамках своего семейства вследствие понижения сим-

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

метрии с ромбической до моноклинной, $P_{nma} \rightarrow P2_1/c$, относительно структуры природного минерала людовгита, что вызвано эффектом Яна–Теллера катиона Cu^{2+} . Известно около десятка медьсодержащих людовгитов с гомометаллической (катион одного типа) и гетерометаллической (твердые растворы) трехвалентной подсистемой, а именно $M = \text{Al}^{3+}$ [1–3], Ga^{3+} [1–4], Fe^{3+} [4, 5], Mn^{3+} [6, 7], Cr^{3+} [8], $(\text{Sn}_{0.5}^{4+}\text{Cu}_{0.5}^{2+})^{3+}$ [9], $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)^{3+}$ [10], $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)^{3+}$ [11], $(\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x)^{3+}$ [12, 13]. Структура людовгита является квазидвумерной, содержит четыре неэквивалентных катионные позиции, которые с разной вероятностью, в зависимости от сорта, заняты двух- и трехвалентными ионами. Распределение разновалентных катионов по неэквивалентным позициям в сильной степени влияет на свойства людовгитов.

Медные людовгиты с различными катионами в трехвалентной подсистеме являются объектами ряда недавних исследований [7, 8, 14–16]. Выявлены новые свойства, позволяющие отнести людовгиты к функциональным материалам с потенциальной возможностью применения в будущем. В людовгите Cu_2MnVO_5 обнаружены аномальная нелинейная зависимость магнитострикции [15] и вращательный магнитокалорический эффект [16], хромсодержащий Cu_2CrVO_5 является мультиферроиком и обладает достаточно высокой для квазидвумерных материалов температурой магнитного упорядочения ($T_C \approx 120 \text{ K}$) [8]. Структурные и магнитные свойства Cu_2FeVO_5 демонстрируют высокую чувствительность к используемой методике роста, проявляющуюся в различном распределении магнитных катионов по неэквивалентным позициям и, как следствие, изменении последовательности фазовых переходов [5, 17].

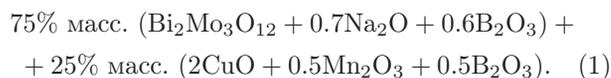
Ввиду значительной анизотропии роста людовгитов, одним из наиболее подходящих методов для получения монокристаллов данных соединений является использованный в данной работе раствор-расплавный метод, о чем свидетельствует ряд работ, в том числе ранние [5, 17]. Хром-медный людовгит ранее был лишь в виде поликристаллического образца, полученного методом твердофазной реакции [8].

В данной работе представлены результаты изучения процесса кристаллообразования с использованием раствор-расплавного метода, сравнение структурных и магнитных свойств Cu_2FeVO_5 , Cu_2MnVO_5 и Cu_2CrVO_5 с привлечением методов рентгеноструктурного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света и магнитометрии.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

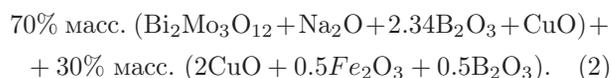
2.1. Раствор-расплавный синтез

Для получения монокристаллических образцов людовгитов Cu_2FeVO_5 , Cu_2MnVO_5 и Cu_2CrVO_5 использовался раствор-расплавный метод. Образцы выращивались при атмосферном давлении с использованием резистивной печи, оснащенной карбид-кремниевыми нагревателями. Рабочий температурный диапазон составляет $T = 750\text{--}1100^\circ\text{C}$. Растворы-расплавы для каждого отдельного эксперимента готовились в платиновом тигле ($V = 100 \text{ cm}^3$) при температуре $T = 1100^\circ\text{C}$ путем последовательного сплавления компонентов растворимого и растворителя. Приготовленные растворы-расплавы гомогенизировались в течение 3 ч при температуре $T = 1100^\circ\text{C}$. Затем оценивалось кристаллообразование в приготовленных растворах-расплавах, изучались последовательности высокотемпературных кристаллизующихся фаз в широком температурном диапазоне. Для выращивания монокристаллических образцов людовгитов после поисковой стадии температура в печи сначала снижалась быстро, со скоростью $200^\circ\text{C}/\text{ч}$, до определенной температуры T_{start} , далее медленно, со скоростями $1\text{--}4^\circ\text{C}/\text{сут}$. После окончания этапа роста выросшие монокристаллы отделялись от остатков раствора-расплава с помощью травления в 20-процентном водном растворе азотной кислоты HNO_3 . Для выращивания людовгита Cu_2MnVO_5 — наиболее исследованного из представленных в данной работе — использовалась раствор-расплавная система, аналогичная приведенной в работе [6]:



Температура насыщения данной системы составила $T_{sat} = 865^\circ\text{C}$. Рост производился в течение 7 суток, с понижением температуры в печи со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{сут}$ от стартовой температуры $T_{start} = 855^\circ\text{C}$.

Раствор-расплавная система для выращивания людовгита Cu_2FeVO_5 имела вид



Температура насыщения раствора-расплава составила $T_{sat} = 935^\circ\text{C}$ при стартовой температуре $T_{start} = 925^\circ\text{C}$. Скорость понижения температуры на стадии роста $4^\circ\text{C}/\text{сут}$, процесс роста также составил 7 сут. Выросшие монокристаллы в виде чер-

ных удлиненных призм обладают максимальными размерами $2 \times 2 \times 10 \text{ мм}^3$.

Раствор-расплавная система, в которой кристаллизуется искомая фаза Cu_2CrVO_5 со структурой людвигита, имела вид

$$94.4\% \text{ масс. } (\text{Bi}_2\text{O}_3 + 1.39\text{MoO}_3 + 0.5\text{Na}_2\text{O} + 4\text{V}_2\text{O}_3 + 1.1\text{CuO}) + 5.6\% \text{ масс. } (2\text{CuO} + 0.5\text{Cr}_2\text{O}_3 + 0.5\text{V}_2\text{O}_3). \quad (3)$$

Кристаллы Cu_2CrVO_5 в виде темных (в тонком слое зелено-коричневых) мелких вытянутых призм были получены методом спонтанной кристаллизации из раствор-расплавной системы (3). Стартовая температура была выбрана $T_{\text{start}} = 850^\circ\text{C}$, темп снижения температуры составил $dT/dt = 1^\circ\text{C}/\text{сут}$, процесс роста занял 7 сут.

2.2. Рентгеновская дифракция на монокристаллах

Кристаллическая структура монокристаллических образцов людвигитов Cu_2FeVO_5 и Cu_2CrVO_5 исследовалась с помощью метода рентгеновской дифракции при комнатной температуре с использованием дифрактометра SMART APEX II (излучение MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Структуры были решены (т.е. определены координаты атомов и расстояния между ними) прямым методом с помощью программного пакета SHELXS и уточнены с помощью анизотропного подхода для всех атомов с использованием программы SHELXL [18]. Структурный тест для выявления потерянных симметричных элементов и возможных пустот был выполнен с использованием программы PLATON [19].

Кристаллическая структура людвигита Cu_2MnVO_5 также была исследована с помощью метода рентгеновской дифракции (XRD) на монокристалле. Массив дифракционных данных был накоплен при комнатной температуре на дифрактометре Oxford Diffraction Xcalibur Geminic CCD-детектором (излучение MoK_α , графитовый монохроматор, коллиматор 0.5 мм). Обработка полученных данных проводилась с использованием пакета программ CrysAlisPro 171.38.43. Коррекция на поглощение проводилась полуэмпирическим методом мультисканирования. Структура была решена прямым методом и уточнена с помощью анизотропного подхода программного пакета SHELXS.

2.3. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Для контроля химического состава синтезированных образцов был использован метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX). Монокристаллические образцы Cu_2FeVO_5 , Cu_2MnVO_5 и Cu_2CrVO_5 были закреплены на алюминиевом столике при помощи двухстороннего углеродного скотча. Затем столик с приклеенными образцами был помещен в рабочую камеру сканирующего электронного микроскопа Hitachi SU3500 (Япония) со встроенным энергодисперсионным детектором Bruker XFlash 6160 (Германия). Для получения электронных микрофотографий было установлено ускоряющее напряжение 20 кВ и яркость катода 60 усл. ед., и для всех последующих снимков оно не менялось. Наблюдение велось в режиме обратно-отраженных электронов.

2.4. Комбинационное рассеяние света

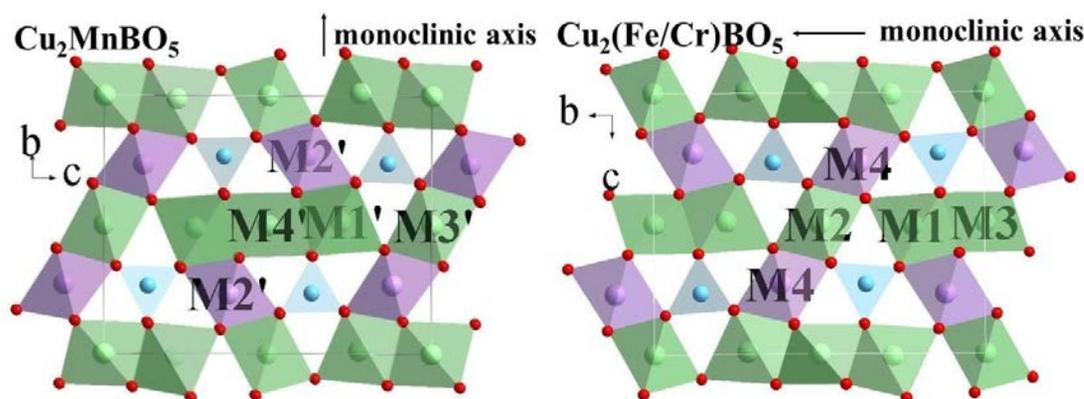
Спектры комбинационного рассеяния монокристаллических образцов оксиборатов Cu_2MBO_5 ($M = \text{Cr, Fe, Mn}$) со структурой людвигита были получены при комнатной температуре в спектральном диапазоне $20\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ в геометрии обратного рассеяния с использованием спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 (Horiba, France) с тройным монохроматором в режиме вычитания дисперсии. Спектральное разрешение составляло 2 см^{-1} (это разрешение было достигнуто при использовании решеток с 1800 штр./мм и щелями 100 мкм) при плотности точек $3 \text{ пикселя/см}^{-1}$. Спектр возбуждался излучением твердотельного одномодового лазера Spectra-Physics Excelsior-532-300-CDRH (USA) с длиной волны 532 нм и мощностью не более 1 мВт на образце. Рассеянное излучение собиралось микроскопом на базе Olympus BX-41 через объектив Olympus MPlan50x с числовой апертурой $N.A. = 0.75$. Время накопления одного спектра составляло около 15 мин.

2.5. Магнитные свойства

Температурные и полевые зависимости намагниченности людвигитов Cu_2FeVO_5 , Cu_2MnVO_5 и Cu_2CrVO_5 были исследованы с помощью установки PPMS-9 (центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН) в температурном диапазоне $4.2\text{--}300 \text{ К}$ в магнитных полях до 90 кЭ .

Таблица 1. Пространственная группа, координационное число Z и параметры кристаллической решетки оксиборатов Cu_2MBO_5 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$)

Хим. ф.	Cu_2MnBO_5	Cu_2FeBO_5	Cu_2CrBO_5	Cu_2CrBO_5 [8]
Пр. гр., Z	$P2_1/c$ (14), 4	$P2_1/c$ (14), 4	$P2_1/c$ (14), 4	$P2_1/c$ (14), 4
a , Å	3.14(1)	3.1199(0)	3.0606(2)	3.0543(3)
b , Å	9.3973(2)	12.0244(1)	11.9982(8)	12.1788(1)
c , Å	12.0242(3)	9.4859(1)	9.4481(6)	9.4129(1)
β	$92.26(0)^\circ$	$96.95(0)^\circ$	$95.55(0)^\circ$	$94.56(6)^\circ$
V , Å ³	354.53(3)	353.24(3)	345.32(5)	349.032(6)

Рис. 1. (В цвете онлайн) Кристаллические структуры соединений Cu_2MBO_5 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$)

3. СРАВНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЛЮДВИГИТОВ Cu_2MBO_5 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$)

Для всех полученных людвигитов состава Cu_2MBO_5 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$) было проведено измерение их свойств методом XRD на монокристалле при комнатной температуре. Для каждого соединения структура была решена в деталях, в процессе чего были определены параметры решетки, координаты атомов. В табл. 1 приведены параметры и объем элементарной ячейки для каждого из соединений, здесь же, в дополнение, приведены данные для соединения Cu_2CrBO_5 , полученного твердофазным методом в работе [8]. Стоит отметить, что замещение в трехвалентной подсистеме не ведет к смене пространственной группы.

Для всего семейства медных оксиборатов установлено, что элементарная ячейка имеет моноклинную симметрию с пространственной группой $P2_1/c$. Заметим, что все полученные оксибораты обладают общими структурными особенностями: цепочки октаэдрически координированных ионов металлов, которые занимают несколько кристаллографи-

чески неэквивалентных позиций, соединяются общими ребрами, образуя «зигзагообразные стенки» или «плоскости» вдоль короткой кристаллографической оси. Такие структурные элементы связаны через цепочки тригональных BO_3 -групп и общие атомы кислорода (рис. 1). Несмотря на это, Cu_2MnBO_5 не является изоструктурным по отношению к Cu_2FeBO_5 и Cu_2CrBO_5 , хотя и имеет схожий мотив кристаллической структуры (рис. 1). Установлено, что разница между ними связана с различными направлениями моноклинной оси b (рис. 1), что приводит к различным деформациям элементарной ячейки. В частности, это приводит к изменению длин связей (табл. 2).

Из табл. 1 видно, что все полученные соединения имеют небольшой кристаллографический параметр решетки, около 3 Å. По мере уменьшения радиуса замещающего иона ($\text{Mn}^{3+} = 0.7 \text{ \AA}$, $\text{Fe}^{3+} = 0.69 \text{ \AA}$, $\text{Cr}^{3+} = 0.61 \text{ \AA}$) вдоль «короткого» кристаллографического направления (a) происходит сжатие, в то время как другие параметры кристаллической решетки испытывают немонотонные изменения, как, например, параметр b или параметр c , который, в зависимости от радиуса трехвалентного иона, по-

Таблица 2. Длины основных связей металл-кислородных октаэдров людвицитов Cu_2MBO_5 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$)

Cu_2MnBO_5	Cu_2FeBO_5	Cu_2CrBO_5	Cu_2CrBO_5 [8]
M1(M1')-O1 1.9032(17)	M1-O3 1.9396(90)	M1-O2 1.9237(49)	M1-O2 1.855(3)
M1(M1')-O2 1.9492(18)	M1-O1 1.9451(101)	M1-O4 1.9832(49)	M1-O2 1.855(3)
M1(M1')-O5 2.0208(18)	M1-O5 1.9792(95)	M1-O1 1.9995(39)	M1-O4 1.977(4)
M1(M1')-O3 2.0275(17)	M1-O4 1.9792(86)	M1-O5 1.9997(46)	M1-O4 1.977(4)
M1(M1')-O5 2.3969(19)	M1-O3 2.4803(93)	M1-O1 2.4379(43)	M1-O4 2.911(4)
M1(M1')-O3 2.5046(17)	M1-O5 2.5266(104)	M1-O5 2.4749(49)	M1-O4 2.911(4)
$\langle \text{M1-O} \rangle$ 2.134	$\langle \text{Cu1-O} \rangle$ 2.142	$\langle \text{M1-O} \rangle$ 2.136	$\langle \text{M1-O} \rangle$ 2.248
Δ (M1) 0.0116	Δ (M1) 0.0144	Δ (M1) 0.0114	Δ (M1) 0.044
M2(M4')-O2 1.9165(18)	M2-O1 1.912(98)	M2-O5 1.9437(48)	M2-O1 1.966(4)
M2(M4')-O2 1.9165(18)	M2-O1 1.912(98)	M2-O5 1.9437(48)	M2-O1 1.966(4)
M2(M4')-O3 1.9626(16)	M2-O2 1.9279(75)	M2-O4 1.9662(46)	M2-O5 2.042(4)
M2(M4')-O3 1.9626(16)	M2-O2 1.9279(75)	M2-O4 1.9662(46)	M2-O5 2.042(4)
M2(M4')-O2 2.6127(19)	M2-O2 2.4039(82)	M2-O4 2.494(5)	M2-O4 2.388(5)
M2(M4')-O2 2.6127(17)	M2-O2 2.4039(82)	M2-O4 2.494(5)	M2-O4 2.388(5)
$\langle \text{M2-O} \rangle$ 2.164	$\langle \text{M2-O} \rangle$ 2.081	$\langle \text{M2-O} \rangle$ 2.135	$\langle \text{M2-O} \rangle$ 2.132
Δ (M2) 0.0216	Δ (M2) 0.012	Δ (M2) 0.0142	Δ (M2) 0.0074
M3(M3')-O1 1.9551(16)	M3-O3 1.9576(104)	M3-O2 1.9722(48)	M3-O1 1.877(3)
M3(M3')-O1 1.9551(16)	M3-O3 1.9576(104)	M3-O2 1.9722(48)	M3-O2 1.904(3)
M3(M3')-O4 1.9952(17)	M3-O4 1.9719(75)	M3-O3 2.0156(43)	M3-O3 2.018(4)
M3(M3')-O4 1.9952(17)	M3-O4 1.9719(75)	M3-O3 2.0156(43)	M3-O4 2.045(4)
M3(M3')-O4 2.4484(16)	M3-O4 2.2727(82)	M3-O3 2.3464(47)	M3-O3 2.455(5)
M3(M3')-O4 2.4484(16)	M3-O4 2.2727(82)	M3-O3 2.3464(47)	M3-O4 2.983(4)
$\langle \text{M3-O} \rangle$ 2.133	$\langle \text{M3-O} \rangle$ 2.067	$\langle \text{M3-O} \rangle$ 2.111	$\langle \text{M3-O} \rangle$ 2.214
Δ (M3) 0.011	Δ (M3) 0.0049	Δ (M3) 0.0063	Δ (M3) 0.0315
M4(M2')-O1 1.9067(17)	M4-O5 1.9293(98)	M4-O2 1.9723(47)	M4-O2 1.943(4)
M4(M2')-O2 1.9081(18)	M4-O1 1.9428(83)	M4-O1 1.9909(47)	M4-O1 1.972(4)
M4(M2')-O5 2.0098(18)	M4-O4 2.0014(80)	M4-O3 2.0051(48)	M4-O5 1.990(4)
M4(M2')-O4 2.0103(18)	M4-O2 2.0126(94)	M4-O4 2.0284(47)	M4-O2 1.998(4)
M4(M2')-O1 2.2084(17)	M4-O1 2.1246(94)	M4-O4 2.0365(51)	M4-O3 2.029(4)
M4(M2')-O2 2.2813(18)	M4-O4 2.4018(89)	M4-O2 2.0421(51)	M4-O1 2.036(4)
$\langle \text{M4-O} \rangle$ 2.054	$\langle \text{M4-O} \rangle$ 2.069	$\langle \text{M4-O} \rangle$ 2.012	$\langle \text{M4-O} \rangle$ 1.995
Δ (M4) 0.0048	Δ (M4) 0.0061	Δ (M4) 0.0001	Δ (M4) 0.0002

Примечание. Жирным шрифтом приведены средняя длина связи $\langle \dots \rangle$ и степень искажения Δ в октаэдре.

чти не меняется. Другими словами, короткое кристаллографическое направление является наиболее чувствительным к ионному радиусу трехвалентного иона, как было показано и в работе [20].

В табл. 3 приведены парциальные заселенности по позициям кристаллической решетки (по данным XRD на монокристалле). Во всех кристаллических

структурах можно выделить позицию M4, которую преимущественно занимают ионы одного сорта. Кроме этого, анализ валентных состояний методом сумм валентных связей (bond valence sum, BVS) показал, что эту позицию занимают ионы замещения в трехвалентном состоянии. Метод сумм валентных связей позволяет определить зарядовое состояние на

Таблица 3. Парциальные заселенности узлов кристаллической решетки по данным XRD на монокристалле

Крист. поз.	Cu_2MnBO_5	Cu_2FeBO_5	Cu_2CrBO_5	Cu_2CrBO_5 [8]
M1 (4e)	0.68Cu+0.32Mn	Cu	Cu	Cu
M2 (2a)	0.77Cu+0.23Mn	Cu	Cu	Cu
M3 (2d)	0.71Cu+0.29Mn	0.54Cu+0.46Fe	Cu	Cu
M4 (4e)	0.01Cu+0.99Mn	0.15Cu+0.85Fe	Cr	Cr
Хим. фор. по XRD	$\text{Cu}_{1.43}\text{Mn}_{1.57}\text{BO}_5$	$\text{Cu}_{1.92}\text{Mn}_{1.08}\text{BO}_5$	Cu_2CrBO_5	Cu_2CrBO_5

Примечание. В первой колонке в скобках приведены кратность позиции Уайкова и ее тип.

Таблица 4. Анализ кристаллических узлов с учетом валентных состояний (BVS), параметра октаэдрических искажений (Δ) и эффективных ионных радиусов (R_{ion})

Ион	Cr [8]		Cr		Fe		Mn	
$R_{ion}, \text{Å}$	0.61		0.61		0.69		0.77	
	BVS (Cr)	Δ	BVS (Cr)	Δ	BVS (Fe)	Δ	BVS (Mn)	Δ
M1	—	0.044	2	0.011	—	0.014	2.5	0.012
M2	—	0.007	2	0.014	—	0.012	3	0.022
M3	—	0.031	2	0.006	3	0.005	2.5	0.011
M4	3	0.00026	3	0.00016	3	0.00611	3	0.0048

конкретном узле по межионным расстояниям:

$$r = \sum_{i=1}^6 \exp \frac{R_0 - R_i}{b},$$

где $b = 0.37$ — безразмерная величина, R_i — среднее расстояние от узла до ближайшей связи, $R_0(\text{Cu}^{2+}) = 1.679 \text{ Å}$, $R_0(\text{Mn}^{2+}) = 1.79 \text{ Å}$, $R_0(\text{Mn}^{3+}) = 1.76 \text{ Å}$, $R_0(\text{Fe}^{2+}) = 1.734 \text{ Å}$, $R_0(\text{Fe}^{3+}) = 1.759 \text{ Å}$, $R_0(\text{Cr}^{2+}) = 1.73 \text{ Å}$, $R_0(\text{Cr}^{3+}) = 1.724 \text{ Å}$ [21]. Также нужно отметить, что позиция M4 располагается между боратыми группами B^{3+}O_3 (см. рис. 1) и имеет наименьший параметр октаэдрического искажения

$$\Delta = \frac{1}{6} \sum_i \left[\frac{R_i - \bar{R}}{\bar{R}} \right]^2,$$

где R_i — межионное расстояние $\text{Me}-\text{O}$ в Å , а \bar{R} — среднее межионное расстояние $\text{Me}-\text{O}$ в Å . Результаты расчетов BVS и Δ приведены в табл. 4 в сравнении с результатами для Cu_2CrBO_5 [8].

В табл. 3 также приведены химические формулы полученных соединений по данным XRD на монокристалле. Как видно, соотношение Cu/Mn в медь-марганцевом людовгите значительно отличается от 2. Однако данное несоответствие вызвано лишь близостью рентгеновских факторов рассеяния данных атомов, что значительно уменьшает точность определения реального соотношения Cu/Mn

с помощью данной методики. В работах [6, 7] было показано, что реальное соотношение Cu/Mn в данном соединении близко к 2.

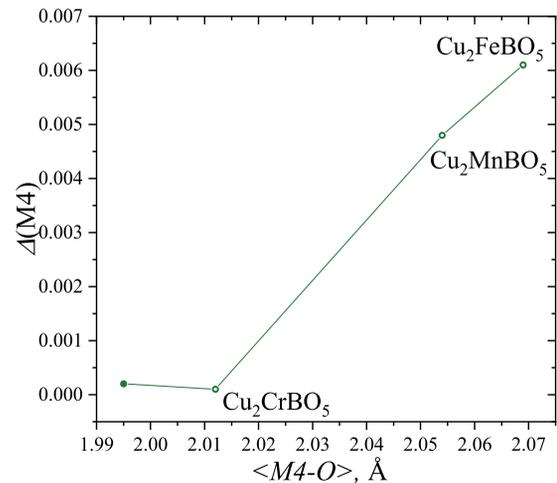


Рис. 2. Зависимость параметра октаэдрического искажения от среднего межионного расстояния позиции M4 для семейства людовгитов Cu_2MBO_5 ($M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$). Темным кружком обозначено значение Δ для Cu_2CrBO_5 из работы [8]

На рис. 2 показана линейная зависимость параметра октаэдрического искажения Δ от среднего межионного расстояния позиции M4, которую преимущественно занимают трехвалентные ионы. Темным кружком приведены значения для Cu_2CrBO_5 , ко-

торые были рассчитаны согласно данным из работы [8]. В дополнение к вышесказанному нужно отметить, что плоскости, сформированные позициями, которые заняты в основном двухвалентными ионами, разделены плоскостями, сформированными из позиций, которые стремятся занять трехвалентные ионы, которые, в свою очередь, чередуются с группами $V^{3+}O_3$, как показано на рис. 1.

Кроме этого, для всех трех соединений можно выделить подструктуры с наибольшим и наименьшим межионным расстоянием, такие как М4-М2-М4 с межионным расстоянием около 2.9 Å (далее назовем эти подструктуры четными) и М1-М3-М1 с межионным расстоянием около 3.3 Å (нечетные). Для $M = Cr, Mn$ нечетные подсистемы формируются преимущественно ионами двухвалентной подсистемы, в то время как четные подсистемы заняты либо трехвалентными ионами, либо ионами смешанной валентности. Благодаря такому зарядовому упорядочению, можно ожидать разнообразия магнитного поведения в данных соединениях.

Необходимо отметить значительные различия длин связей оксидората Cu_2CrVO_5 , полученного методом твердофазного синтеза в работе [8], и аналогичного соединения, полученного раствор-расплавным методом в настоящей работе. Наиболее сильно эта разница проявляется при анализе октаэдрических позиций $\langle M1-O \rangle$ и $\langle M3-O \rangle$, полностью занятых катионами Cu^{2+} : в соединении, полученном в [8], наблюдается аномальное увеличение длинной связи бипирамидального искаженного октаэдра до 2.911 Å, в то время, как данная величина для остальных людвицитов (включая Cu_2CrVO_5 , полученный в данной работе) не превышает 2.53 Å; октаэдрическая позиция $\langle M3-O \rangle$ в хром-медном борате [8] вовсе испытывает иной тип искажения — значительно увеличивается одна из длинных связей октаэдра (до 2.983 Å), вторая (2.455 Å) слабо увеличивается относительно данных, полученных в настоящей работе, и симметрия искажения становится близка к пирамидальной (см. табл. 2). Симметрия и длины связей октаэдрической позиции $\langle M4-O \rangle$, полностью занятой катионами Cr^{3+} , для образцов Cu_2CrVO_5 , полученных разными методами, хорошо согласуются между собой.

4. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА Cu_2MVO_5 ($M = Cr, Fe, Mn$)

Спектры КР монокристаллических образцов оксидоратов Cu_2MVO_5 ($M = Cr, Fe, Mn$) со структурой людвигита представлены на рис. 3. Проведено

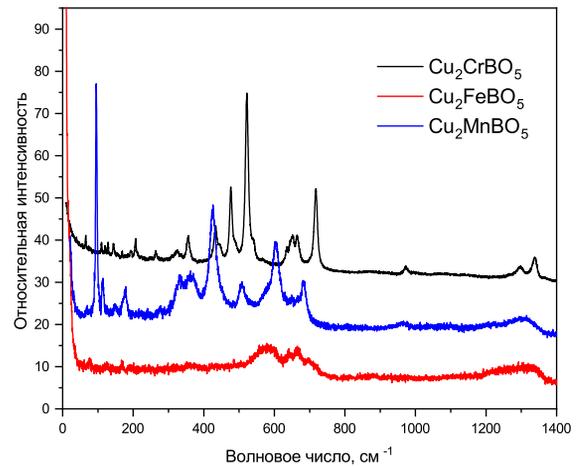


Рис. 3. (В цвете онлайн) Спектры КР неориентированных монокристаллических образцов людвицитов Cu_2FeVO_5 (красный), Cu_2MnVO_5 (синий) и Cu_2CrVO_5 (черный)

качественное сравнение спектров КР всех трех соединений. Различие в относительной интенсивности спектров сигнал/шум обусловлено окраской образцов: Cu_2FeVO_5 , Cu_2MnVO_5 — черный цвет, Cu_2CrVO_5 — темно-коричневый (соотношение сигнал/шум значительно выше). Ранее [13] при исследовании концентрационного фазового перехода между фазами $Cu_2Mn_{1-x}Ga_xVO_5$ в твердых растворах $Cu_2Mn_{1-x}Ga_xVO_5$ было показано, что при переходе от катионно-упорядоченной фазы марганцевого бората, где катион Mn^{3+} преимущественно находится в позиции М4, в фазу галлиевого, где Ga^{3+} находится в двух позициях в смеси с Cu^{2+} , со значительно большим катионным беспорядком, значительно изменяются и спектры КР. Достаточно узкие отдельно стоящие линии фазы Cu_2MnVO_5 спектрального диапазона октаэдрических колебаний (200–700 cm^{-1}) переходят в значительно уширенные полосы с явным уменьшением относительной интенсивности. При сравнении полученных в данной работе спектров КР образцов Cu_2FeVO_5 , Cu_2MnVO_5 и Cu_2CrVO_5 , было обнаружено, что спектр хромового бората, несмотря на большее сходство по положениям центров и ширины спектрального диапазона колебаний октаэдров $Me-O$ с железным людвицитом (они изоструктурны и обладают одним направлением моноклинной оси), все же характеризуется весьма узкими отдельно стоящими линиями, соответствующими высокой степени катионного упорядочения в данном соединении. Группы линий КР людвигита Cu_2FeVO_5 , объединенные в широкие спектральные полосы в области октаэдрических колебаний (200–700 cm^{-1}), напротив, отражают факт катионного

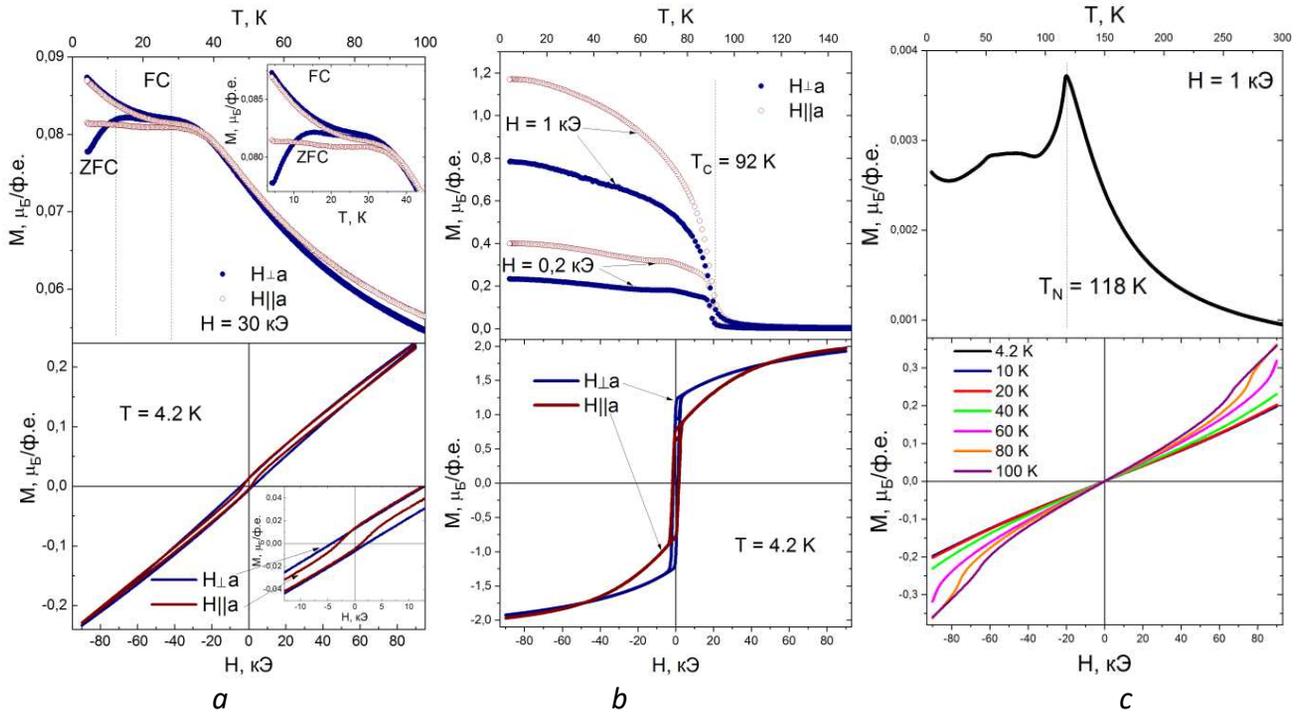


Рис. 4. (В цвете онлайн) Температурные и полевые зависимости намагниченности людвигов Cu_2FeBO_5 при $H = 30$ кЭ (а), Cu_2MnBO_5 при $H = 0.2, 1$ кЭ (б), а также Cu_2CrBO_5 (поликристаллический образец) при $H = 1$ кЭ (с). Полевые зависимости намагниченности для людвигов Cu_2FeBO_5 и Cu_2MnBO_5 получены при $T = 4.2$ К, для людвигита Cu_2CrBO_5 — при температурах $T = 4.2\text{--}100$ К

разупорядочения в данном соединении. Спектр КР образца с марганцем, который обладает иными моноклинными искажениями и направлением оси моноклинности, несколько отличается от остальных людвигов как в области октаэдрических колебаний, так и в области решеточных колебаний (до 200 см^{-1}), однако так же, как и хромовый образец, показывает достаточно высокую степень катионного порядка. Положения линий в спектральном диапазоне колебаний группы $[\text{BO}_3]^{3-}$ ($900\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) согласуются для всех трех соединений.

5. СРАВНЕНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МЕДНЫХ ЛЮДВИГОВ

Температурные зависимости намагниченности людвигов Cu_2FeBO_5 , Cu_2MnBO_5 и Cu_2CrBO_5 для режимов FC (измерение намагниченности в ненулевом магнитном поле после предварительного охлаждения в поле такой же величины) и ZFC (измерения намагниченности в ненулевом магнитном поле после предварительного охлаждения в нулевом магнитном поле) представлены на рис. 4. Как видно на рис. 4, каждый из изучаемых людвигов демонстрирует отличное от остальных магнитное поведение. Марганец- и хром-содержащие образ-

цы, обладающие большим катионным порядком, претерпевают достаточно высокотемпературные магнитные фазовые переходы с различными типами упорядочения.

В людвигите Cu_2MnBO_5 происходит переход в ферромагнитное состояние при температуре $T_C = 92$ К со слабой магнитной анизотропией в высоких полях (рис. 4б), что соответствует ранее полученным результатам [6, 7]. Магнитный фазовый переход в антиферромагнитное состояние (согласно данным измерений намагниченности в режиме ZFC в [8] на образце, полученном методом твердофазного синтеза) реализуется в хром-содержащем образце при температуре $T_N = 118$ К, о чем свидетельствует острый пик намагниченности. Полученная кривая качественно соответствует аналогичной зависимости из [8], однако пик намагниченности, полученный в данной работе, намного ярче выражен, а также наглядно просматриваются аномалии температурного хода намагниченности при температурах ниже T_N : в области температур $50\text{--}80$ К намагниченность остается постоянной, образуя некоторое плато, затем при понижении температуры претерпевает минимум с последующим возрастанием. Именно в области данного плато зарегистрирован излом полевых зависимостей (зависящий от температуры),

Таблица 5. Температуры Кюри–Вейса Θ и эффективные магнитные моменты (полученные из подгонки экспериментальных зависимостей μ_{eff}^{exp} и рассчитанные теоретически μ_{eff}^{theor}) людвиговитов Cu_2FeBO_5 , Cu_2MnBO_5 и Cu_2CrBO_5

Соединение	Θ , К, $\mathbf{H} \parallel a$	Θ , К, $\mathbf{H} \perp a$	$\mu_{eff}^{exp}, \mu_B \mathbf{H} \parallel a$	$\mu_{eff}^{exp}, \mu_B \mathbf{H} \perp a$	μ_{eff}^{theor}, μ_B
Cu_2FeBO_5	-397.24	-346.41	6.09	6.345	6.5
Cu_2MnBO_5	77.54	-6.59	4.67	5.133	5.6
Cu_2CrBO_5	-23.28		3.69		4.72

соответствующий спин-флоп-переходу в данном соединении.

Иное магнитное поведение демонстрирует людвижит Cu_2FeBO_5 , для которого в ранее известных работах [4, 17] были даны противоречивые данные. Очевидно, тип, степень упорядочения и, соответственно, температуры магнитных фазовых переходов в данном соединении достаточно сильно зависят от катионного распределения по позициям, которое, в свою очередь, определяется способом получения образца.

Температурные зависимости намагниченности оксибората Cu_2FeBO_5 (рис. 4а), полученного в данной работе, демонстрируют несколько особенностей, проявляющихся при температурах $T_1 \approx 30$ К и $T_2 \approx 10$ К: при T_1 наблюдается небольшой излом кривой – прекращение парамагнитного возрастания намагниченности, и выход на плато – область постоянства намагниченности, с дальнейшим возрастанием при T_2 в режиме FC. Обе аномалии также имеют отражение на кривых ZFC в виде широких пиков. Полевые зависимости намагниченности данного соединения являются ненасыщенными и не «замыкаются» даже в полях 90 кЭ. При ориентации магнитного поля параллельно оси a образца наблюдается перегиб полевых зависимостей в окрестности нулевого поля, возможно, свидетельствующего о сосуществовании в Cu_2FeBO_5 минимум двух магнитных подсистем с разной степенью упорядочения и магнитной анизотропией.

Для более точного определения температур данных аномалий были построены температурные зависимости производной $\partial(MT)/\partial T$, соответствующие температурному ходу теплоемкости для антиферромагнетиков [12] (рис. 5). Были обнаружены два пика при температурах $T_1 = 28$ К и $T_2 \approx 10$ К. В более ранних работах, посвященных магнитным свойствам людвигита Cu_2FeBO_5 , также сообщалось о последовательности фазовых переходов в данном соединении, соответствующих упорядочению разных подсистем, по аналогии с моножелезным людвижитом Fe_3VO_5 [17]. В данной работе также было по-

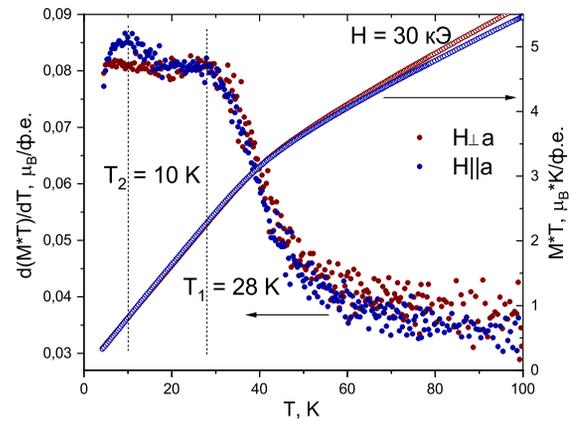


Рис. 5. (В цвете онлайн) Зависимости производной $\partial(MT)/\partial T$ и произведения MT людвигита Cu_2FeBO_5 для направлений внешнего магнитного поля \mathbf{H} перпендикулярно и параллельно оси a , $H = 30$ кЭ

казано присутствие двух аномалий температурных зависимостей намагниченности, которые могут быть связаны с разными магнитными подсистемами исследуемого людвигита. Для более точного определения типа и степени магнитного упорядочения, возможного присутствия фазы спинового стекла в данном соединении необходимо проведение дальнейших исследований.

Для всех представленных в данной работе соединений с помощью модифицированного закона Кюри–Вейса [12] был выполнен анализ температурного хода обратной магнитной восприимчивости. Оценены температуры Кюри–Вейса, постоянные Кюри и эффективные магнитные моменты. Полученные данные представлены в табл. 5. Обратная зависимость магнитной восприимчивости для железо-содержащего людвигита линейна в широком температурном диапазоне, температуры Кюри–Вейса (350–400 К) свидетельствуют о сильных антиферромагнитных взаимодействиях в данном соединении. По результатам подгонки и расчета величины эффективного магнитного момента было обнаружено хорошее согласие данных для спинов ионов S и g -факторов Ланде ($S(\text{Fe}^{3+}) = 5/2$, $S(\text{Cu}^{2+}) = 1/2$,

$g(\text{Fe}^{3+}) = 2$ [22], $g(\text{Cu}^{2+}) = 2.2$ [12]). Аналогичные зависимости марганец- и хром-содержащих людвигитов достаточно нелинейные, что является следствием как недостаточного температурного диапазона от температур переходов до комнатной, так и присутствия в данных соединениях короткодействующих взаимодействий уже в парамагнитной фазе. В связи с этим, в отличие от железного людвигита, в Cr- и Mn-содержащих людвигитах эффективные магнитные моменты, рассчитанные и экспериментально полученные, несколько различаются. Однако качественное согласие присутствует ($S(\text{Mn}^{3+}) = 2$, $S(\text{Cr}^{3+}) = 3/2$, $g(\text{Mn}^{3+}) = 2$ [12], $g(\text{Cr}^{3+}) = 2$ [23]).

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Медные оксибораты со структурой людвигита Cu_2MBO_5 ($M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$) в зависимости от сорта трехвалентного катиона демонстрируют ряд особенностей структурных и магнитных свойств. Наряду с различиями физических свойств, сорт трехвалентного катиона также оказывает значительное влияние на картину кристаллообразования и состав многокомпонентных растворов-расплавов на основе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. Проведено сравнение структурных свойств исследуемых людвигитов. Было обнаружено существенное различие длин связей металл-кислородных октаэдров людвигита Cu_2CrVO_5 , полученного в данной работе, и аналогичного соединения, полученного в [8] с помощью метода твердофазного синтеза. Анализ спектров КР неориентированных монокристаллов синтезированных образцов показал качественное согласие с данными рентгеноструктурного анализа о степени катионного упорядочения в Cu_2MBO_5 ($M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$). Представлены температурные и полевые зависимости намагниченности Cu_2FeVO_5 , Cu_2MnVO_5 и Cu_2CrVO_5 . Полученные зависимости марганец-медного и хром-медного людвигитов демонстрируют хорошее согласие с более ранними исследованиями [6, 7] и [8], соответственно. Однако температурная зависимость намагниченности Cu_2CrVO_5 , полученная на группе монокристаллов в данной работе, обладает более ярко выраженным пиком намагниченности при $T_N = 118\text{K}$, а также наглядно просматриваются аномалии температурного хода намагниченности при температурах ниже T_N , обнаружена область существования спин-флоп-перехода. Магнитное поведение людвигита Cu_2FeVO_5 , обладающего намного меньшей степенью катионного порядка и высокой чувствительностью магнитных

свойств к распределению катионов Cu/Fe по неэквивалентным позициям, значительно отличается от хром- и марганец-содержащих образцов. Обнаружены два магнитных фазовых перехода в данном соединении при температурах $T_1 = 28\text{K}$ и $T_2 \approx 10\text{K}$. Анализ температурных зависимостей обратной магнитной восприимчивости показал присутствие сильных антиферромагнитных взаимодействий в Cu_2FeVO_5 .

Благодарности. Исследования химического состава полученных соединений, спектры КР и температурно-полевые зависимости намагниченности были выполнены на оборудовании центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-12-20019 (<https://rscf.ru/project/22-12-20019/>), Красноярского краевого фонда науки.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Moshkina, T. P. Gavrilova, I. F. Gilmutdinov et al., *J. Cryst. Growth* **545**, 125723 (2020).
2. R. M. Eremina, T. P. Gavrilova, E. M. Moshkina et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **515** 167262 (2020).
3. Svetlana Sofronova, Rushana Eremina, Ivan Yatsyk et al., *AIP Conf. Proc.* **2218**, 040001 (2020).
4. Г. А. Петраковский, Л. Н. Безматерных, Д. А. Великанов и др., *ФТТ* **51**, 1958 (2009).
5. И. И. Назаренко, С. Н. Софронова, Е. М. Мошкина, *ЖЭТФ* **153**, 809 (2018).
6. S. Sofronova, E. Moshkina, I. Nazarenko et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **420**, 309 (2016).
7. E. Moshkina, C. Ritter, E. Eremin et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 245801 (2017).
8. F. Damay, J. Sottmann, F. Fauth et al., *Appl. Phys. Lett.* **118**, 192903 (2021).
9. J. Schaefer and K. Bluhm, *Z. Anorgan. Allgem. Chem.* **620**, 1578 (1994).
10. Л. Н. Безматерных, С. В. Белущенко, *Вестник КрасГУ, физ.-мат. науки* **1**, 85 (2002).
11. E. M. Moshkina, M. S. Platunov, Yu. V. Seryotkin et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **464**, 1 (2018).
12. E. Moshkina, E. Eremin, D. Velikanov et al., *J. Alloys Compd.* **902**, 163822 (2022).
13. E. Moshkina, A. Krylov, D. Kokh et al., *Cryst. Eng. Comm.* **24**, 3565 (2022).

14. M. A. V. Heringer, D. L. Mariano, D. C. Freitas et al., *Phys. Rev. Materials* **4**, 064412 (2020).
15. А. А. Дубровский, М. В. Рауцкий, Е. М. Мошкина и др., *Письма в ЖЭТФ* **106**, 685 (2017).
16. A. G. Gamzatov, Y. S. Koshkid'ko, D. C. Freitas et al., *Appl. Phys. Lett.* **116**, 232403 (2020).
17. M. A. Continentino, J. C. Fernandes, R. B. Guimaraes et al., *Eur. Phys. J. B* **9**, 613 (1999).
18. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **64**, 112 (2008).
19. A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **36**, 7 (2003).
20. N. V. Kazak, M. S. Platonov, Yu. V. Knyazev et al., *Phys. Rev. B* **103**, 094445 (2021).
21. I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst. B* **41**, 244 (1985).
22. Р. М. Еремина, Р. К. Шарипов, И. В. Яцык и др., *ЖЭТФ* **150**, 144 (2016).
23. Hua-Bin Zhou, Ji-Ping Zhang, and Fei Wu. *Can. J. Phys.* **86**, 807 (2008).

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СПИНОВЫХ ФЛУКТУАЦИЙ

Н. Б. Мельников^{a*}, А. С. Гуленко^a, Б. И. Резер^b

^a Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

^b Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620108, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 15 июля 2022 г.,
после переработки 4 августа 2022 г.
Принята к публикации 8 августа 2022 г.

Парамагнитная восприимчивость и корреляционная функция спиновой плотности исследуются с помощью динамической теории спиновых флуктуаций вблизи температуры Кюри T_C . Рассчитанные критические индексы восприимчивости и корреляционного радиуса для Fe, Co и Ni находятся в разумном согласии со значениями, полученными на основе измерений объемной восприимчивости и экспериментов по нейтронному рассеянию. Показано, что степенной закон в критической области имеет место при температурах до $1.10\text{--}1.15 T_C$, что дает оценку области критических температур в ферромагнитных металлах.

Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума «Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.

DOI: 10.31857/S0044451023010042
EDN: NNBPRG

1. ВВЕДЕНИЕ

Парамагнитные свойства ферромагнитных металлов обычно описываются в двух различных температурных интервалах: при температурах значительно выше температуры Кюри T_C , где обратная восприимчивость подчиняется линейному закону Кюри–Вейсса, и в критической области непосредственно вблизи T_C , где имеет место степенная зависимость [1–3]. Однако нет теории, способной предсказать экспериментальные значения критических индексов и определить точку перехода между критическим поведением и законом Кюри–Вейсса [4, 5].

Все теории среднего поля, включая динамические [6–9], дают одно и то же значение критического индекса для парамагнитной восприимчивости: $\gamma = 1$ (закон Кюри–Вейсса). Расчеты парамагнитной восприимчивости “из первых принципов”, используя

эти эффективные гамильтонианы с классическими спинами, также не дают отклонения от закона Кюри–Вейсса [10–12].

Приложения теории ренормгруппы ограничены либо простыми моделями с локализованными спинами, такими как модели Изинга или Гейзенберга [13], либо низкотемпературными магнитными фазовыми переходами в магнетиках с коллективизированными электронами [14–16].

Гауссово приближение можно использовать для изучения критического поведения металлов, если флуктуации не слишком велики. Другими словами, гауссово приближение применимо при температурах, не слишком близких к T_C , например, в железе при $(T - T_C)/T_C > 0.01$ [17]. Приближение случайных фаз (ПСФ) [18] и теория Гинзбурга–Ландау [19] описывают гауссовы флуктуации, используя только среднее поле, и дают те же значения для критических индексов восприимчивости $\gamma = 1$ и корреляционного радиуса $\nu = 1/2$, что и теория среднего поля (подробнее см., например, [20]). Динамическая теория спиновых флуктуаций (ДТСФ) [21] использует оптимальное гауссово приближение, которое описывает флуктуации с помощью самосогла-

* E-mail: melnikov@cs.msu.ru

сованного усреднения по гауссовым конфигурациям поля.

Мы используем ДТСФ для расчета критических показателей парамагнитной восприимчивости и корреляционного радиуса в Fe, Co и Ni, а также для оценки области критических температур в ферромагнитных металлах.

Работа имеет следующую структуру. В разд. 2 мы исследуем парамагнитную восприимчивость и сравниваем рассчитанный критический индекс со значениями, полученными на основе измерений объемной восприимчивости и экспериментов по нейтронному рассеянию. В разд. 3 мы изучаем корреляционную функцию, вычисляем критический индекс корреляционного радиуса и сравниваем его с экспериментальным значением, полученным в нейтронном рассеянии. В разд. 4 приводим основные выводы.

2. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

В ДТСФ электрон-электронное взаимодействие заменяется взаимодействием электронов с флуктуирующим обменным полем. Парамагнитная неусиленная восприимчивость $\chi_{\mathbf{q}}^0(\varepsilon)$ определяется выражением

$$\chi_{\mathbf{q}m}^0 = -\frac{1}{2} \left\langle \frac{\partial^2 F_1(V)}{\partial V_{\mathbf{q}m} \partial V_{-\mathbf{q}-m}} \right\rangle,$$

где

$$F_1(V) = -T \ln \text{Tr} e^{-H_0/T} - T \text{Tr} \ln G^0 + T \text{Tr} \ln G(V)$$

— свободная энергия невзаимодействующих электронов в поле V , выраженная через функцию Грина

$$G(V) = (\varepsilon + \mu - H_0 - V)^{-1}.$$

Здесь μ — химический потенциал, H_0 — сумма кинетической и потенциальной энергий невзаимодействующих электронов и $G^0 = (\varepsilon + \mu - H_0)^{-1}$. Среднее значение $\langle \dots \rangle$ по всем конфигурациям поля V вычисляется самосогласованно при каждой температуре (подробнее см. [21]).

Усиленная восприимчивость $\chi_{\mathbf{q}}(\varepsilon)$ выражается через неусиленную восприимчивость $\chi_{\mathbf{q}}^0(\varepsilon)$ по формуле

$$\chi_{\mathbf{q}}(\varepsilon) = \frac{\chi_{\mathbf{q}}^0(\varepsilon)}{1 - \tilde{u} \chi_{\mathbf{q}}^0(\varepsilon)},$$

где $\tilde{u} = u/N$ (u — константа взаимодействия, N — число электронов). Отметим отличие этого выражения от выражения в ПСФ [18], где неусиленная восприимчивость определяется только одной конфигу-

рацией обменного поля, минимизирующей свободную энергию:

$$\chi_{\mathbf{q}m}^0 \Big|_{RPA} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_1(\bar{V})}{\partial V_{\mathbf{q}m} \partial V_{-\mathbf{q}-m}}.$$

Выражение в ПСФ для $\chi_{\mathbf{q}}^0(\varepsilon)$ представляет собой просто сдвинутую функцию Лидхарда без поправки за счет собственной энергетической части. Применение ПСФ к критическому рассеянию дало хорошее согласие с экспериментом в железе, но не в никеле [18].

Однородную статическую восприимчивость можно аппроксимировать законом Кюри – Вейсса

$$\chi = \frac{m_{eff}^2}{3k_B(T - \Theta_C)} \quad (1)$$

в широком диапазоне температур выше T_C . В ДТСФ статическая однородная восприимчивость $\chi_0(0)$ измеряется в единицах $g^2 \mu_B^2/2$ и ее связь с восприимчивостью Кюри – Вейсса (1) задается соотношением $\chi = N^{-1} \chi_0(0) g^2 \mu_B^2/2$. Эффективный момент m_{eff} и парамагнитная температура Кюри Θ_C , рассчитанные в ДТСФ, хорошо согласуются с измерениями объемной намагниченности для всех трех ферромагнитных металлов [22]. Рассчитанная парамагнитная температура Кюри Θ_C на 7–8% больше, чем ферромагнитная температура Кюри T_C , что свидетельствует об отклонении обратной восприимчивости от прямой вблизи T_C . При температурах до $1.10\text{--}1.15 T_C$ обратная восприимчивость $\chi_0^{-1}(0)$ подчиняется степенному закону

$$\chi^{-1} \propto (T - T_C)^\gamma. \quad (2)$$

Чтобы получить значение критического показателя γ из расчетов ДТСФ, мы используем результаты для обратной восприимчивости в логарифмической шкале (см. рис. 1). Для сравнения с экспериментом мы берем макроскопическую массовую восприимчивость χ_g , которая связана с микроскопической восприимчивостью χ уравнением $\chi = \rho \Omega_{WS} \chi_g$, где ρ — плотность металла, Ω_{WS} — объем элементарной ячейки Вигнера – Зейтца. Как видно из рисунка, разумное согласие достигается для всех трех ферромагнитных металлов. Расчетные значения критического индекса γ (от $1.04 T_C$ до $1.12 T_C$) в Fe, Co и Ni представлены в табл. 1.

Точка, где две температурные зависимости (1) и (2) сближаются, указывает на конец критической области. Эта точка составляет около $1.10\text{--}1.15 T_C$ для Co и Ni. В Fe критическая область простирается до конца α -фазы. Эти результаты согласуются с

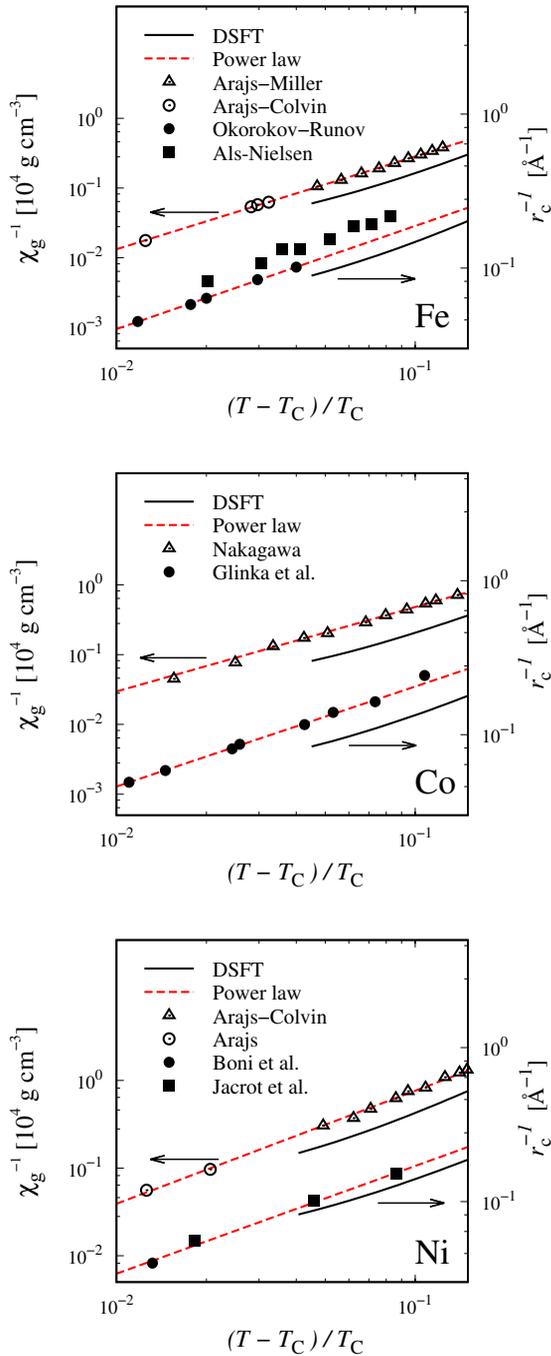


Рис. 1. (Левая ось) Обратная массовая восприимчивость Fe, Co и Ni в логарифмической шкале, рассчитанная в ДТСФ и полученная из эксперимента в Fe [23, 24], Co [25] и Ni [24, 26]. Красная штриховая линия — степенной закон (2) с параметрами, отвечающими эксперименту. (Правая ось) Обратный корреляционный радиус Fe, Co и Ni в логарифмической шкале, рассчитанный в ДТСФ и полученный из эксперимента в Fe [27, 28], Co [29] и Ni [30, 31]. Красная штриховая линия — степенной закон (6) с параметрами, отвечающими эксперименту

Таблица 1. Критические показатели γ для Fe, Co и Ni, рассчитанные в ДТСФ и полученные в эксперименте

	ДТСФ	Эксперимент
Fe (ОЦК)	1.35 ± 0.03	1.33 [24] 1.33 ± 0.02 [32] [†]
Co (ГЦК)	1.24 ± 0.03	1.21 ± 0.04 [33] 1.23 ± 0.05 [29] [†]
Ni (ГЦК)	1.26 ± 0.03	1.29 ± 0.03 [26] $1.315(15)$ [34] [†]

[†] Эксперимент по нейтронному рассеянию.

тем, что относительная разность пара- и ферромагнитной температур Кюри $(\Theta_C - T_C)/T_C$ в Fe больше, чем в Co и Ni [22].

3. КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ

Вблизи фазового перехода второго рода при конечных температурах термодинамическое поведение нечувствительно к квантовомеханическим эффектам, и ферромагнетик можно успешно моделировать в классическом (статическом) приближении. Действительно, корреляционная длина увеличивается до бесконечности в точке фазового перехода, т.е. становится намного больше, чем масштаб длины, на котором важны квантовые эффекты (см., например, [20]). Следовательно, для расстояний, больших по сравнению с межатомным расстоянием, и температур, близких к T_C , спиновый коррелятор $C(r)$ может быть аппроксимирован формулой Орнштейна – Цернике

$$C(r) \propto \frac{1}{r} e^{-r/r_c}, \quad (3)$$

где r_c — корреляционный радиус. Это выражение было получено сначала для магнетиков с локализованными спинами в модели Гейзенберга [35], затем для магнетиков с коллективизированными электронами в модели электронного газа [18] и, наконец, для ферромагнитных металлов в ДТСФ [36]. Вблизи T_C зависимость корреляционного радиуса r_c от температуры описывается степенным законом

$$r_c \propto (T - T_C)^{-\nu}. \quad (4)$$

Теория среднего поля, ПСФ и теория Гинзбурга – Ландау дают значение критического показателя $\nu = 1/2$ (см., например, [18, 20]).

Значения ν , полученные из экспериментов по критическому рассеянию нейтронов в металлах, существенно отличаются от $\nu = 1/2$. Критическое рассеяние нейтронов в основном анализируется с помощью приближения квазиупругого рассеяния, что приводит к формуле Орнштейна–Цернике. Параметры в формуле Орнштейна–Цернике получают с помощью аппроксимации экспериментальных результатов. Поскольку спиновую корреляционную функцию $C(r)$ нельзя измерить непосредственно, удобнее использовать ее преобразование Фурье $C(q)$, которое пропорционально интенсивности рассеяния нейтронов. При малых q функцию $C(q)$ можно аппроксимировать фурье-образом коррелятора Орнштейна–Цернике (3), который имеет лоренцеву форму:

$$C(q) \propto \frac{1}{\kappa^2 + q^2}, \quad (5)$$

где κ — обратный корреляционный радиус r_c^{-1} . Из уравнения (4) следует

$$\kappa \propto (T - T_C)^\nu. \quad (6)$$

Экспериментальные значения для ν , полученные с помощью аппроксимации обратного корреляционного радиуса κ степенным законом (6), представлены в табл. 2. Как и в случае с γ , экспериментальное значение ν для кобальта ниже, чем для железа и никеля.

Таблица 2. Критические показатели ν для Fe, Co и Ni, рассчитанные в ДТСФ и полученные в эксперименте

	ДТСФ	Эксперимент
Fe (ОЦК)	0.67 ± 0.03	0.67 ± 0.01 [27]
Co (ГЦК)	0.61 ± 0.03	0.65 ± 0.04 [29]
Ni (ГЦК)	0.62 ± 0.03	0.701 ± 0.004 [37]

В ДТСФ коррелятор спиновой плотности $C(q) = \langle s_{\mathbf{q}} s_{-\mathbf{q}} \rangle$ вычисляется с помощью теории линейного отклика:

$$\langle s_{\mathbf{q}} s_{-\mathbf{q}} \rangle = \frac{1}{2\pi} \int B(\varepsilon) \operatorname{Im} \chi_{\mathbf{q}}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (7)$$

где $B(\varepsilon) = (e^{\varepsilon/T} - 1)^{-1}$ — функция Бозе. В статическом приближении флуктуационно-диссипационная теорема (7) принимает вид

$$\langle s_{\mathbf{q}} s_{-\mathbf{q}} \rangle = \frac{T}{2} \chi_{\mathbf{q}}(0),$$

где $\chi_{\mathbf{q}}(0)$ — статическая восприимчивость. При малых q получаем лоренцеву форму спинового коррелятора:

$$\langle s_{\mathbf{q}} s_{-\mathbf{q}} \rangle = \frac{NT}{2u\lambda_L} \frac{1}{a^2 + b^2(q/q_B)^2},$$

где q_B — “радиус” зоны Бриллюэна, а все остальные коэффициенты вычисляются самосогласованно при каждом T [36]. Таким образом, коррелятор $C(r)$ имеет форму Орнштейна–Цернике (3), где корреляционный радиус

$$r_c = |b|/(|a|q_B)$$

вычисляется самосогласованно в ДТСФ.

Рассчитанный нами корреляционный радиус находится в разумном согласии с полученным экспериментально в Fe, Co и Ni. На рисунке показано, что r_c^{-1} линейно зависит от приведенной температуры в логарифмической шкале в том же диапазоне температур, что и обратная восприимчивость. Прямая линия, полученная среднеквадратичной аппроксимацией рассчитанного r_c^{-1} как функции $(T - T_C)/T_C$ в логарифмической шкале, имеет почти тот же наклон, что и среднеквадратичная аппроксимация экспериментальных результатов (табл. 2). При температурах выше $1.15 T_C$ обратный корреляционный радиус в ДТСФ линейно растет с увеличением температуры для всех трех ферромагнитных металлов, как и обратная восприимчивость.

Напомним, что применение ДТСФ, основанной на гауссовом приближении, оправдано, если спиновые флуктуации достаточно малы (то же касается и теории Гинзбурга–Ландау, см., например, [17]). Это условие не выполняется в непосредственной близости от точки фазового перехода, где необходимо учитывать члены старших порядков в разложении свободной энергии по флуктуациям. Перенормированное гауссово приближение ДТСФ [38] учитывает члены третьего и четвертого порядков в разложении свободной энергии по флуктуациям. Расчеты обратной восприимчивости и корреляционной функции с использованием перенормированного гауссова приближения подтверждают результаты ДТСФ в диапазоне от $1.01 T_C$ до $1.10 T_C$. Для температур, близких к T_C , необходимо учитывать члены всех порядков в разложении свободной энергии. Построение такой теории представляет собой отдельную задачу. Однако при температурах около $1.1 T_C$ и выше ДТСФ дает удовлетворительное согласие с экспериментом и позволяет оценить критические индексы и определить верхнюю границу области критических температур.

Модификация лоренцевой формы спинового коррелятора (5) была получена в модели Гейзенберга [39]. В точке Кюри этот подход дает $C(q) \propto q^{-2+\eta}$, где η — критический показатель, определяющий поведение коррелятора при малых q . Однако в объемных металлах значения η небольшие: около 0.07 в Fe и 0.03 в Co [40], и лоренцева форма ($\eta = 0$) дает адекватное описание малоуглового критического рассеяния выше T_C [28, 29, 31].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы показали, что в $3d$ -ферромагнитных металлах обратная парамагнитная восприимчивость и обратный корреляционный радиус следуют степенному закону в критической области до 1.10 – $1.15 T_C$, а затем происходит переход к линейному закону Кюри–Вейсса. Результаты ДТСФ для критических индексов парамагнитной восприимчивости γ и корреляционного радиуса ν в Fe, Co и Ni дают заметное улучшение по сравнению с результатами ПСФ и теории Гинзбурга–Ландау и находятся в разумном согласии с экспериментом.

Финансирование. Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема “Quantum” № АААА-А18-118020190095-4).

ЛИТЕРАТУРА

1. E. P. Wohlfarth, *Iron, cobalt and nickel, in: Ferromagnetic Materials*, Vol. 1, North-Holland, Amsterdam (1980), p. 1.
2. S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Clarendon, Oxford (1997) [С. Тикадзуми, *Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества*, Мир, Москва (1987)].
3. R. M. White, *Quantum Theory of Magnetism*, Springer, Berlin (2007) [Р. М. Уайт, *Квантовая теория магнетизма*, Мир, Москва (1985)].
4. R. V. Chamberlin, *Nature* **408**, 337 (2000).
5. U. Köbler, *J. Magn. Magn. Mater.* **453**, 17 (2018).
6. A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson, and G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 067205 (2001).
7. K. Byczuk and D. Vollhardt, *Phys. Rev. B* **65**, 134433 (2002).
8. Y. Takehashi and M. A. R. Patoary, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 034706 (2011).
9. A. S. Belozero, I. Leonov, and V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **87**, 125138 (2013).
10. J. B. Staunton and B. L. Gyorffy, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 371 (1992).
11. M. Uhl and J. Kübler, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 334 (1996).
12. A. V. Ruban, S. Khmelevskiy, P. Mohn, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **75**, 054402 (2007).
13. J. C. Le Guillou and J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. B* **21**, 3976 (1980).
14. А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, Москва (1975).
15. J. A. Hertz, *Phys. Rev. B* **14**, 1165 (1976).
16. A. J. Millis, *Phys. Rev. B* **48**, 7183 (1993).
17. Р. Уайт, Т. Джебел, *Дальний порядок в твердых телах*, Мир, Москва (1982).
18. T. Izuyama, D. J. Kim, and R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, 1025 (1963).
19. В. Л. Гинзбург, Л. Д. Ландау, *ЖЭТФ* **20**, 1064 (1950).
20. N. Goldenfeld, *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*, Taylor & Francis, Reading, MA (1992).
21. N. B. Melnikov and B. I. Reser, *Dynamic Spin Fluctuation Theory of Metallic Magnetism*, Springer, Berlin (2018).
22. N. B. Melnikov, G. V. Paradezhenko, and B. I. Reser, *J. Magn. Magn. Mater.* **525**, 167559 (2021).
23. S. Arajs and D. S. Miller, *J. Appl. Phys.* **31**, 986 (1960).
24. S. Arajs and R. V. Colvin, *J. Appl. Phys.* **35**, 2424 (1964).
25. Y. Nakagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **11**, 855 (1956).
26. S. Arajs, *J. Appl. Phys.* **36**, 1136 (1965).
27. A. I. Okorokov and V. V. Runov, *Physica B* **297**, 239 (2001).
28. J. Als-Nielsen, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 5a, Academic, London (1976), p. 88.
29. C. J. Glinka, V. J. Minkiewicz, and L. Passell, *Phys. Rev. B* **16**, 4084 (1977).
30. B. Jacrot, J. Konstantinovic, G. Parette, and D. Cribier, in *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*, Vol. II, IAEA, Vienna (1963), p. 317.

31. P. Böni, J.L. Martinez, and J.M. Tranquada, Phys. Rev. B **43**, 575 (1991).
32. N. Stüsser, M. T. Rekveldt, and T. Spruijt, Phys. Rev. B **31**, 5905 (1985).
33. R. V. Colvin and S. Arajs, J. Phys. Chem. Sol. **26**, 435 (1965).
34. N. Stüsser, M. T. Rekveldt, and T. Spruijt, Phys. Rev. B **33**, 6423 (1986).
35. L. Van Hove, Phys. Rev. **95**, 1374 (1954).
36. N. B. Melnikov and B. I. Reser, J. Magn. Magn. Mater. **397**, 347 (2016).
37. R. Anders and K. Stierstadt, Sol. St. Commun. **39**, 185 (1981).
38. N. B. Melnikov, B. I. Reser, and V. I. Grebennikov, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 276003 (2011).
39. D. S. Ritchie and M. E. Fisher, Phys. Rev. B **5**, 2668 (1972).
40. D. Bally, B. Grabcev, M. Popovici, M. Totia, and A. M. Lungu, J. Appl. Phys. **39**, 459 (1968).

МАГНИТНО-СИЛОВАЯ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ ПЛЕНКИ ФЕРРИТА-ГРАНАТА

Е. А. Мамонов^{а,е*}, *В. Б. Новиков*^а, *А. И. Майдыковский*^а, *М. П. Темиряева*^б,
А. Г. Темиряев^б, *А. А. Федорова*^{с,д}, *М. В. Логунов*^{с,д}, *С. А. Никитов*^{с,д},
Т. В. Мурзина^{а,е**}

^а Физический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

^б Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова
Российской академии наук
141190, Фрязино, Московская область, Россия

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

^д Московский физико-технический институт (государственный университет)
141700, Долгопрудный, Московская область, Россия

^е Факультет физики, Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”
109028, Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 июля 2022 г.,
после переработки 9 августа 2022 г.
Принята к публикации 10 августа 2022 г.

Методами магнитно-силовой, поляризационно-оптической и нелинейно-оптической микроскопии изучены магнитные свойства приповерхностного слоя эпитаксиальной пленки феррита-граната, легированного висмутом, со слабой одноосной анизотропией. Показано, что вблизи свободной поверхности пленки наблюдается значительная модуляция интенсивности оптической второй гармоники вдоль полосовых доменов. Это обусловлено периодическими искажениями структуры полосовых доменов вблизи поверхности пленки и наличием приповерхностных несквозных доменов, обнаруженных с помощью магнитно-силовой микроскопии (МСМ). Полученная серия МСМ-изображений пленки в планарном магнитном поле с напряженностью, изменяющейся от -400 Э до 400 Э, показывает квазистатический процесс зарождения несквозных доменов, периодически расположенных вдоль полосовых.

*Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума
«Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.*

DOI: 10.31857/S0044451023010054

EDN: NNETKG

1. ВВЕДЕНИЕ

Диэлектрические магнитные пленки и кристаллы, и особенно их доменная структура, в течение длительного времени являются предметом интенсивных исследований [1]. Доменная структура определяет основные магнитные и магнитооптические свойства магнетиков, что важно для их практического использования в различных приложениях. Из-

* E-mail: mamonov@shg.ru

** E-mail: murzina@mail.ru

вестно, что в ряде случаев магнитостатические эффекты приводят к тому, что доменная структура эпитаксиальных слоев граната толщиной около 10 мкм может отличаться от простой полосовой [2], что ранее было продемонстрировано с использованием как методов оптической и магнитооптической микроскопии, так и метода магнитно-силовой микроскопии (МСМ) [3]. Так, было показано, что магнитная структура неоднородна по толщине пленок. В то же время структура остаточной намагниченности приповерхностных слоев пленок граната представляет большой интерес для изучения свойств магнитных пленок и их применения в устройствах фотоники.

Экспериментальные методы поляризационной микроскопии, основанные на магнитооптическом эффекте Фарадея, позволяют получить усредненную по толщине пленки информацию о магнитной структуре прозрачных диэлектрических магнитных пленок, в том числе ферритов-гранатов, в то время как состояние намагниченности вблизи поверхности или интерфейсов остаются менее изученными. Интересная информация о поверхностных слоях может быть получена при использовании метода магнитно-силовой микроскопии [4]. Например, в работах [5, 6] сообщается о сложной поверхностной магнитной структуре пленок граната и обнаружении неоднородности магнитных свойств по их глубине.

С другой стороны, высокая поверхностная и межфазная чувствительность является отличительным признаком нелинейно-оптического метода генерации оптической второй гармоники (ГВГ) [7]. Поскольку ГВГ запрещена для объема centrosymmetric сред в электрическом дипольном приближении, основные источники второй гармоники (ВГ), как и других нелинейно-оптических эффектов четного порядка, локализованы в областях нарушения симметрии, т.е. на поверхности и внутренних границах раздела, что и определяет уникальные возможности метода ГВГ для диагностики интерфейсов. В первой [8] и последующих [9–12] работах было показано, что в случае магнитных материалов возможно наблюдение нелинейно-оптических аналогов магнитооптических эффектов, которые характеризуют магнитные свойства границ раздела centrosymmetric сред. Таким образом, метод ГВГ может быть применен для исследования поверхности ферритов-гранатов, относящихся к кубическому классу симметрии ($m\bar{3}m$), что уже было продемонстрировано в ряде работ, например, в [13–15]. При наличии слабого отклонения структуры феррита-граната от centrosymmetric область зондирова-

ния определяется глубиной проникновения оптического поля накачки или второй гармоники, и если длина волны ВГ соответствует области поглощения, параметры ГВГ отражают свойства приповерхностного слоя граната толщиной в единицы микрометров.

В данной работе сравнительные исследования методами магнитно-силовой, поляризационно-оптической и нелинейно-оптической микроскопии использованы для изучения доменной структуры приповерхностного слоя эпитаксиальной пленки состава $\text{Lu}_{2.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

2. ИССЛЕДОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования доменной структуры были выполнены для эпитаксиальных пленок граната состава $\text{Lu}_{2.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ толщиной 10 мкм, выращенных методом жидкофазной эпитаксии на подложке галлий-гадолиниевого граната, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, с кристаллической ориентацией (111). Метод жидкофазной эпитаксии, или метод синтеза пленок из переохлажденного раствора – расплава на кристаллографически родственных подложках, позволяет получать наиболее совершенные монокристаллические пленки ферритов-гранатов и активно используется для синтеза высококачественных пленок толщиной от десятков нанометров [16] до десятков и сотен микрометров [17, 18]. Известно, что такого рода пленки в отсутствие внешнего магнитного поля характеризуются структурой полосовых доменов, в которых намагниченность ориентирована преимущественно перпендикулярно плоскости поверхности [19, 20].

В нашей работе исследование магнитного отклика доменной структуры проводилось методом магнитно-силовой микроскопии (SmartSPM (AIST-NT)). Были использованы изготовленные специальным образом зонды, покрытые слоем 8 нм CoPt [21]. Такие кантилеверы имеют малый магнитный момент и позволяют получать магнитные изображения без искажений доменной структуры, вызываемых обычно в магнитомягких материалах магнитным полем зонда. Сканирование проводилось в двухпроходном режиме. Измерение линейных оптических спектров было проведено при использовании спектрометров JASCO J-1500 и Avesta; измерение эффекта Фарадея проводилось при нормальном падении света при условии приложения магнитного поля напряженностью около 200 Э вдоль пучка света при угле между поляризатором и анализатором 30° . Измерение полярного эффекта Керра выпол-

нялось при угле падения 45° p -поляризованного излучения с использованием анализатора, ориентированного под углом 45° относительно плоскости падения света.

Изучение нелинейного отклика пленок граната методом микроскопии оптической ВГ проводилось на экспериментальной установке с использованием в качестве накачки излучения лазера на титанате сапфира (длительность импульса 60 фс, частота следования 80 МГц, средняя мощность 50 мВт) с длиной волны 850 нм, оснащенной фокусирующим и собирающим объективами Mitutoyo M Plan Apo 100 с числовой апертурой 0.7 [22]. Исследования проводились в геометрии на пропускание при нормальном падении излучения накачки, диаметр лазерного пятна на образце составлял около 0.9 мкм. Излучение ВГ, прошедшее через пленку, спектрально выделялось соответствующим набором фильтров, проходило через анализатор (призма Глана–Тейлора) и регистрировалось фотоумножителем (Hamamatsu R4220p).

Нелинейно-оптический отклик пленок граната был исследован также в стандартной схеме генерации магнитоиндуцированной ВГ, при этом диаметр области лазерного зондирования составлял около 50 мкм; в этом случае фокусировка лазерного излучения на поверхности образца проводилась с помощью линзы с фокусным расстоянием 5 см. Анизотропные зависимости интенсивности ВГ измерялись при вращении пленки относительно нормали к ее поверхности при фиксированных линейных поляризациях излучения накачки и регистрируемого сигнала ВГ. Статическое магнитное поле прикладывалось в требуемой геометрии с помощью либо постоянных магнитов ($H \approx 2.5$ кЭ), либо электромагнита.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Линейная оптическая спектроскопия

Спектры линейного пропускания, оптической плотности и магнитооптического эффекта Фарадея, измеренные при нормальном падении зондирующего излучения на пленку граната, приведены на рис. 1. Видно сильное поглощение пленки для длин волн света менее 550 нм, что соответствует литературным данным [23]. Заметим, что из рис. 1b следует, что на длине волны 425 нм (соответствующей длине волны ВГ в наших нелинейно-оптических измерениях) поглощение возрастает на 4 порядка по сравнению с этой величиной при длине волны накачки, генерируемой титан-сапфировым лазером (850 нм).

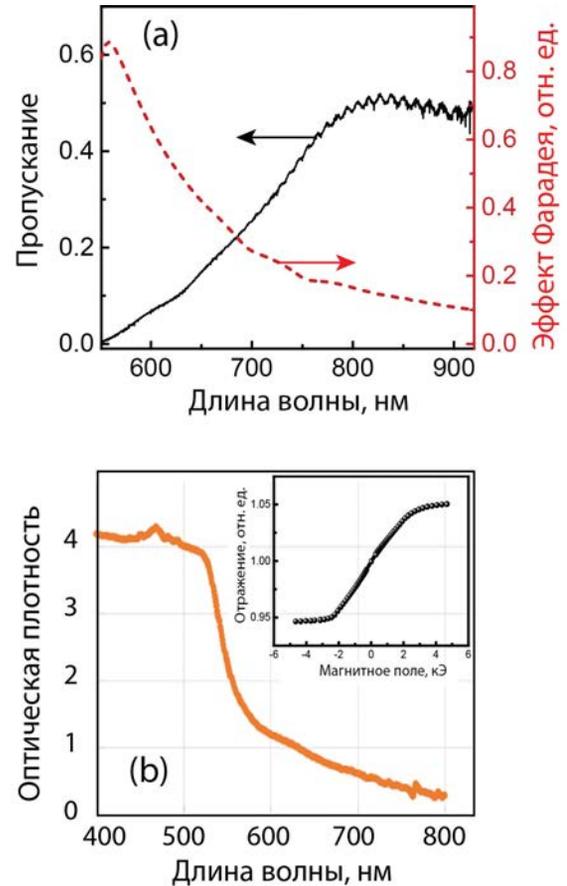


Рис. 1. а) Спектры линейного пропускания и магнитооптического эффекта Фарадея пленки $\text{Lu}_{2.1}\text{Vi}_{0.9}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. б) Спектр оптической плотности; на вставке — гистерезис полярного магнитооптического эффекта Керра этой же пленки

Измерения магнитооптических эффектов Керра (МОЭК) показали существенное различие полей насыщения для полярного (магнитное поле приложено перпендикулярно поверхности пленки, $H_{\text{sat}} \approx 2.3$ кЭ, рис. 1b) и латерального ($H_{\text{sat}} \approx 250$ Э) намагничивания, что указывает на наличие магнитной анизотропии исследуемой пленки.

3.2. Поляризационно-оптическая и магнитно-силовая микроскопия

На рис. 2a приведено оптическое изображение пленки феррита-граната в проходящем свете при угле между поляризатором и анализатором 30° в отсутствие подмагничивающих полей. Видна лабиринтная доменная структура, типичная для пленок граната, однако следует отметить наличие периодической слабо выраженной модуляции ширины доменов. Существенно более ярко тонкая структура доменных границ проявляется на изображении, полученном с помощью магнитно-силовой микро-

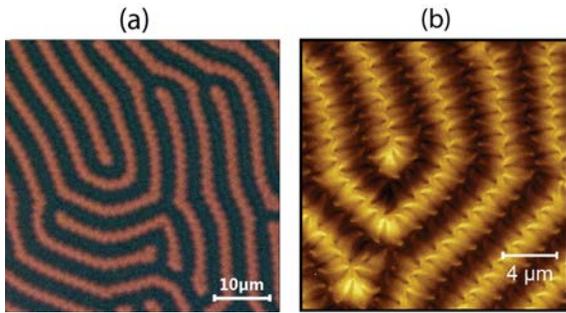


Рис. 2. *a)* Оптическое изображение пленки в проходящем свете при угле между поляризатором и анализатором $\approx 30^\circ$. *b)* МСМ-изображение пленки граната

скопии (рис. 2*b*). Различие этих двух изображений обусловлено не только более высоким разрешением МСМ, но и тем, что магнитооптическое изображение формируется за счет вклада намагниченности преимущественно в объеме пленки, тогда как магнитно-силовая микроскопия отражает структуру полей рассеяния доменов в приповерхностном слое [24]. При наложении внешнего магнитного поля в плоскости пленки домены разворачиваются по направлению поля и постепенно контраст в МСМ-изображении доменов исчезает.

Мы провели серию МСМ-измерений во внешнем планарном поле при его изменении от -400 Э до 400 Э с шагом в 1 Э. Некоторые из полученных изображений представлены на рис. 3. В области магнитных полей ± 40 Э зигзагообразная модуляция по длине полосовых доменов наиболее выражена и наблюдается как с помощью МСМ (рис. 2*b*, 3*d,e*), так и с помощью поляризационно-оптической микроскопии (рис. 2*a*). В магнитных полях, превышающих ± 200 Э, на МСМ-изображениях полосовых доменов заметны элементы размером ~ 0.5 мкм, периодически (с периодом ~ 1 мкм) расположенные над полосовыми доменами (рис. 3*b,c,f*). Поскольку размеры этих элементов и их период в 4–5 раз меньше размеров полосовых доменов, есть основания полагать несквозную природу этих элементов доменной структуры. Как правило, ветвление в приповерхностном слое характерно для пленок, имеющих существенную неоднородность магнитных свойств по толщине [1]. Наиболее вероятная причина этого состоит в изменении поля одноосной анизотропии по толщине пленки, оценить величину которого можно по спектру спин-волнового резонанса [25, 26]. Наши измерения показали, что для данной пленки оно составляет около 270 Э. В магнитных полях, превышающих ± 350 Э, модуляции изображений полосовых доменов не наблюдается (рис. 3*a*).

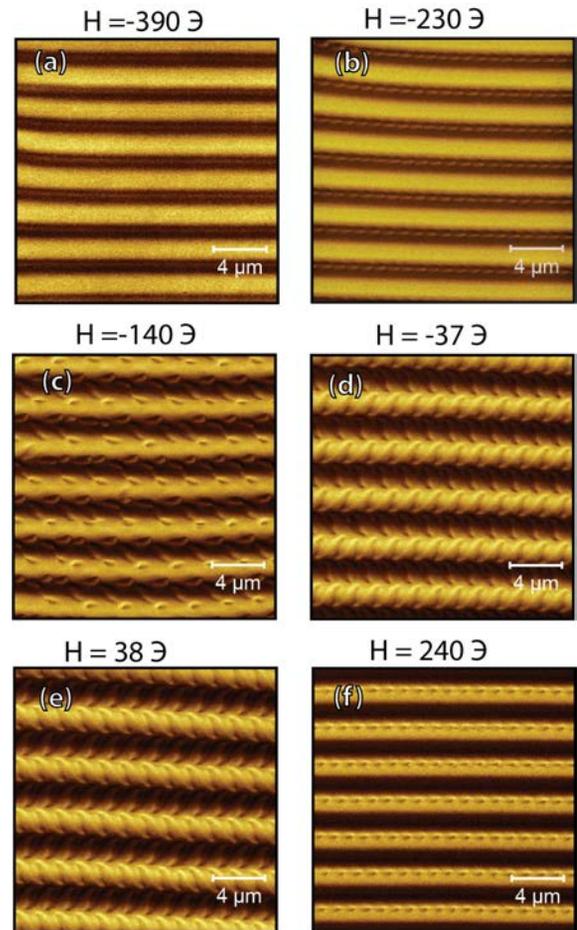


Рис. 3. Эволюция МСМ-изображений доменной структуры при изменении внешнего плоскостного магнитного поля от -390 Э до $+240$ Э; величина напряженности магнитного поля, при котором выполнено МСМ-измерение, указана возле каждой панели

3.3. Генерация магнитоиндуцированной второй гармоники в пленках граната: магнитный гистерезис и анизотропия

Азимутальные зависимости интенсивности ВГ при нормальном падении излучения накачки на образец приведены на рис. 4. Измерения выполнены в схеме на пропускание либо в отсутствие внешнего магнитного поля, либо при приложении к образцу статического магнитного поля напряженностью около 2.5 кЭ в геометрии Фохта; в последнем случае при любом азимутальном положении пленка была намагничена одинаковым образом, что исключало эффект магнитоиндуцированной анизотропии ВГ. В обоих случаях зависимости интенсивности ВГ от азимутального угла ψ , $I_{2\omega}(\psi)$, содержат шесть эквидистантно расположенных максимумов интенсивности ВГ на полный оборот структуры, что соот-

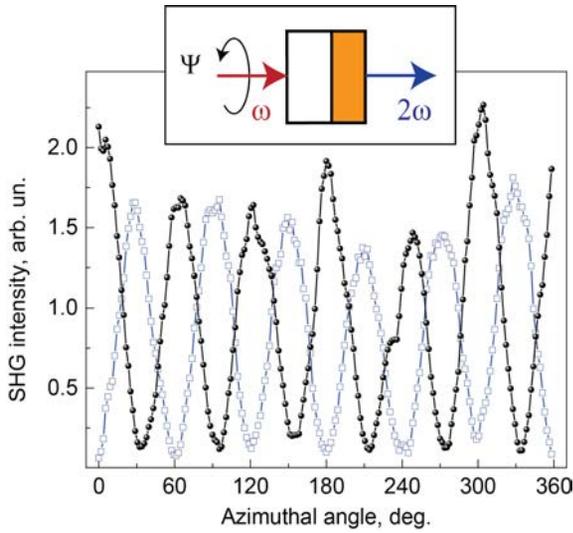


Рис. 4. Азимутальные угловые зависимости интенсивности ВГ для параллельных (темные символы) и ортогональных (светлые символы) поляризаций излучения накачки и ВГ, при падении излучения накачки под нормалью к пленке. На вставке — соответствующая схема измерения анизотропных зависимостей ВГ

ветствует отклику грани (111) кубического кристалла [27]. Видно, что для ортогональных поляризаций излучения ВГ угловое положение максимумов различно, что также соответствует симметрии отклика исследуемой поверхности. Одинаковый вид зависимостей $I_{2\omega}(\psi)$, измеренных как в отсутствие, так и при наличии статического насыщающего магнитного поля, указывает на отсутствие в приповерхностном слое граната остаточной плоскостной намагниченности.

На рис. 5 приведены магнитные гистерезисы интенсивности ВГ в геометрии Фохта при нормальном падении излучения накачки на образец со стороны подложки (рис. 5a) и со стороны пленки (рис. 5b) для азимутального положения пленки, соответствующего минимуму азимутальной зависимости $I_{2\omega}(\psi)$ ($\psi = 90^\circ$); поляризации излучения накачки и ВГ были ортогональны приложенному магнитному полю, как схематично показано на вставках к рисунку. Обращает на себя внимание различие форм зависимостей ГВГ от магнитного поля при смене геометрии взаимодействия: в первом случае зависимость $I_{2\omega}(H)$ в значительной степени асимметрична, тогда как кривая на рис. 5b почти симметрична по отношению к знаку поля H . Обсуждение этих зависимостей приведено в следующем разделе.

Аналогичные измерения выполнены для максимумов азимутальной зависимости интенсивности ВГ, $\psi = 0^\circ$ и $\psi = 180^\circ$ (см. рис. 4) при падении ла-

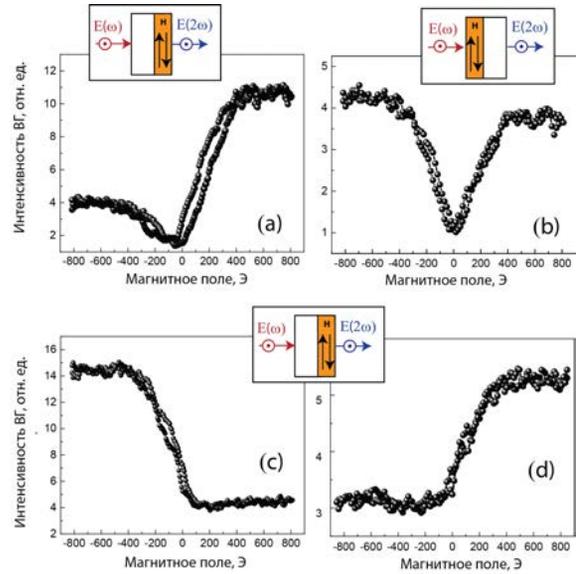


Рис. 5. Зависимости интенсивности ВГ от магнитного поля, приложенного в схеме магнитооптического эффекта Фохта, для азимутального положения пленки, соответствующего минимуму зависимости $I_{2\omega}(\psi)$ ($\psi = 90^\circ$ при падении излучения накачки со стороны (a) подложки и (b) пленки; (c, d) для максимумов азимутальной зависимости интенсивности ВГ, $\psi = 0^\circ$ и $\psi = 180^\circ$ при падении излучения накачки со стороны подложки

зерного излучения со стороны подложки (рис. 5c, d). Смена знака магнитного эффекта в этом случае связана с инверсией фазы магнитоиндуцированного компонента квадратичной магнитоиндуцированной восприимчивости при повороте пленки на 180° , что типично для отклика грани (111) феррита-граната.

3.4. Микроскопия второй гармоники

Пространственное распределение нелинейных источников в пленках граната было проведено методом микроскопии ВГ в схеме на пропускание. Согласно нашим оценкам, этот метод при использовании длины волны накачки 850 нм зондирует приповерхностный слой пленки толщиной несколько сотен нанометров за счет малого коэффициента пропускания пленки на частоте ВГ. На рис. 6 приведены распределения интенсивности ВГ для параллельных и скрещенных поляризаций излучения накачки и ВГ в отсутствие внешнего магнитного поля (a-d); при этом домены ориентированы горизонтально. В случае, когда детектируемая поляризация излучения ВГ параллельна доменам (рис. 6a, b), наблюдается картина, качественно схожая с оптическим и МСМ-изображениями исследуемой пленки феррита-граната, а именно,

интенсивности ВГ в соседствующих доменах существенно различны и наблюдается периодическая модуляция нелинейного сигнала как вдоль границ доменов, так и внутри самих доменов. Паттерн интенсивности ВГ имеет зигзагообразную форму. Отметим, что контраст изображения достигается за счет большой величины магнитоиндуцированных компонент поля ВГ.

Периодическая модуляция интенсивности ВГ вдоль доменов еще более очевидно проявляется в измерениях компоненты поляризации ВГ, перпендикулярной доменам, период модуляции составляет около 2 мкм (рис. 6*c, d*). Видно, что минимумы и максимумы интенсивности ВГ в соседних доменах смещены на половину периода, при этом вид распределения интенсивности второй гармоники преимущественно определяется поляризацией излучения второй гармоники относительно доменов.

На рис. 6*e, f* приведены распределения угла поворота плоскости поляризации излучения ВГ относительно поляризации волны накачки; измерения выполнены для той же области пленок, изображения которых приведены на рис. 6*a–d*. Видно, что в соседних доменах поворот плоскости поляризации имеет разную величину, контраст угла поворота плоскости поляризации зависит от поляризации волны накачки и превышает 30° , при этом максимальные значения поворота плоскости поляризации наблюдаются в области середины доменов. Следует также отметить зигзагообразную форму распределения на рис. 6*e, f*, проявляющуюся и в других видах измерений. При ориентации доменов перпендикулярно рассмотренной выше качественно результаты остаются аналогичными: сохраняются зигзагообразный паттерн для распределения угла поворота плоскости поляризации ВГ и определяющая роль поляризации излучения ВГ в формировании паттерна интенсивности ВГ.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения пленки феррита-граната, полученные методами магнитно-силовой, поляризационно-оптической и нелинейно-оптической микроскопии, отражают наличие полосовых доменов, а также периодической модуляции доменной структуры приповерхностного слоя с приблизительно в два раза меньшим периодом, имеющей зигзагообразную структуру. Аналогичные результаты, связанные с периодическим искажением профиля приповерхностных доменных границ, в МСМ-исследованиях наблюдались ранее для пленок граната схожего со-

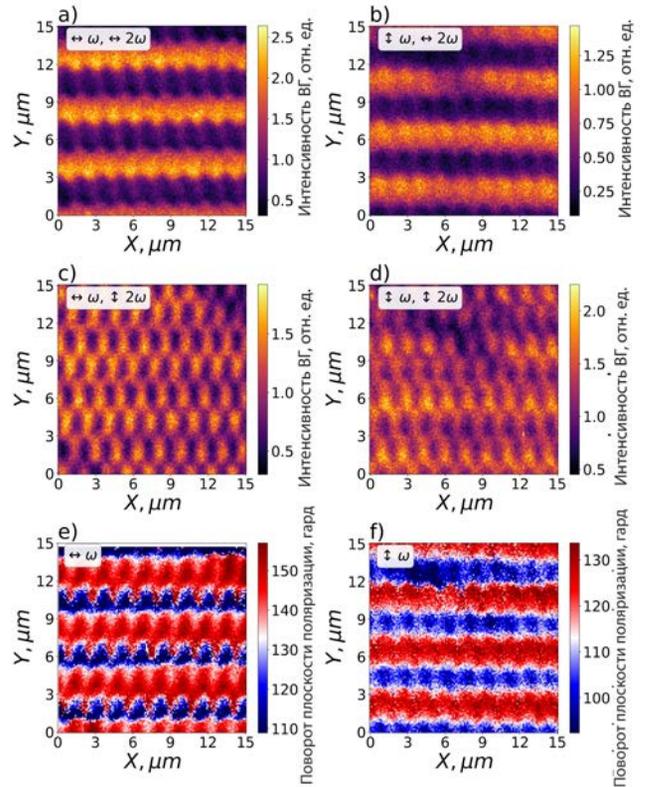


Рис. 6. *a–d*) Распределения интенсивности ГВГ в пленках граната в схеме на пропускание после намагничивания в плоскости пленки в горизонтальном направлении для поляризаций излучения накачки и ВГ, показанных стрелками на рисунках. *e, f*) Распределения магнитоиндуцированного поворота плоскости поляризации излучения ВГ для поляризаций излучения накачки параллельно и перпендикулярно доменам

става с осью легкого намагничивания вдоль нормали к пленке [5].

Рассмотрим возможные механизмы генерации ВГ в схеме нелинейно-оптической микроскопии при нормальном падении лазерного излучения накачки на пленку. Следует предположить, что исследуемый феррит-гранат имеет слабо искаженную кристаллическую структуру, что было ранее показано для аналогичных пленок граната [13]. С учетом того, что в эксперименте регистрируется длина волны ВГ 425 нм, попадающая в полосу поглощения граната, а также используется высокоапертурный объектив, в нелинейно-оптических изменениях зондируется приповерхностный слой толщиной менее 1 мкм — в отличие от линейных оптических измерений. Кроме того, выбор поляризации регистрируемого излучения ВГ определяет и ориентацию намагниченности пленки. Так, при нормальном падении линейно поляризованного излучения накачки и детектирова-

нии компоненты излучения ВГ с такой же поляризацией интенсивность ВГ будет определяться только вкладом плоскостной компоненты намагниченности, перпендикулярной плоскости поляризации ВГ, а также, в некоторых случаях, нормальной компоненты намагниченности [9]. Таким образом, распределения магнитоиндуцированного поворота плоскости поляризации излучения ВГ (рис. 6e,f) отражают наличие областей пленки с намагниченностью, ориентированной вдоль поверхности и имеющей противоположную направленность в соседних доменах. Зигзагообразная форма изображений отражает, по видимому, форму замыкающих (несквозных) доменов в приповерхностной части пленки.

Особенностью генерации ВГ в исследованных пленках также является изменение формы магнитного гистерезиса интенсивности ВГ при зондировании структуры со стороны подложки и со стороны пленки для азимутальных положений, соответствующих минимумам интенсивности ВГ (рис. 5a,b). В первом случае генерация ВГ определяется свойствами пленки вблизи ее свободной поверхности, во втором — вкладом вблизи границы раздела феррит-гранат/гадолиний-галлиевый гранат. В отсутствие внешнего магнитного поля генерация ВГ обращается в нуль, тогда как при приложении магнитного поля разной полярности в геометрии эффекта Фохта интенсивность ГВГ различна. Таким образом, кристаллографическая (немагнитная) компонента ВГ отсутствует для данного положения образца в лабораторной системе координат, и вид магнитного гистерезиса интенсивности ВГ определяется только магнитоиндуцированными эффектами.

Различия интенсивности ВГ для насыщающих магнитных полей разной полярности, немонотонность зависимостей интенсивности ВГ от внешнего магнитного поля и их асимметрия относительно нулевого значения внешнего магнитного поля указывают на то, что в процессе ГВГ участвуют два типа магнитоиндуцированных вкладов, нечетных (odd) и четных (even) по магнитному полю, равных нулю при нулевом внешнем магнитном поле, т. е.

$$I(2\omega) \propto |\mathbf{E}^{even}(2\omega, \mathbf{M}) + \mathbf{E}^{odd}(2\omega, \mathbf{M})|^2.$$

Нечетные магнитоиндуцированные компоненты поля на частоте ВГ определяют обычные магнитные нелинейно-оптические эффекты и в простейшем случае могут быть записаны в виде

$$\mathbf{E}^{odd}(2\omega, \mathbf{M}) \propto \hat{\chi}^{(3), odd} \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{M}.$$

В качестве четных по магнитному полю могут

выступать компоненты квадратичной восприимчивости, зависящие от градиента намагниченности структуры \mathbf{M} [28], вида

$$\mathbf{E}^{even}(2\omega) \propto \hat{\chi}^{(4), even} \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \nabla \mathbf{M}$$

либо квадратичные по намагниченности

$$\mathbf{E}^{even} \propto \hat{\chi}^{(4), even} \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{M} \mathbf{M},$$

где компоненты тензоров нелинейной восприимчивости являются комплексными числами. Поскольку четные составляющие поля ВГ $\mathbf{E}^{even}(2\omega)$ не зависят от знака приложенного (насыщающего) магнитного поля, изменение фазы нечетных магнитоиндуцированных компонент ВГ $\hat{\chi}^{(3), odd}$ при смене знака магнитного поля приводит к различиям интенсивности регистрируемой ВГ для $+H$ и $-H$, что и наблюдается в эксперименте.

Рассмотрим систему координат, связанную с кристаллической структурой поверхности пленки (111) и введем ось Y так, чтобы она являлась осью симметрии кристаллической решетки, ось X направлена перпендикулярно Y в плоскости пленки, ось Z — вдоль нормали к поверхности пленки. Тогда в максимуме азимутальной зависимости ГВГ (поляризация излучения накачки вдоль оси Y) процесс генерации при параллельных ориентациях плоскости поляризации излучения накачки и ВГ определяется следующими вкладами в нелинейную поляризацию (при условии направленности внешнего магнитного поля вдоль оси X): четный по внешнему магнитному полю $\chi_{yyy}^{(2)} E_y^{(\omega)} E_y^{(\omega)}$ и нечетный $\chi_{yyx}^{(3)} E_y^{(\omega)} E_y^{(\omega)} M_x$, где компоненты, обозначенные заглавными буквами, ассоциированы со статической намагниченностью. Для описания формы магнитного гистерезиса интенсивности ВГ требуется привлечение четного по намагниченности вклада, равного нулю при нулевом внешнем магнитном поле; в таком качестве можно рассмотреть квадратичную по намагниченности компоненту нелинейной поляризации $\chi_{yyx}^{(4)} E_y^{(\omega)} E_y^{(\omega)} M_x M_x$. Для минимума азимутальной зависимости в нелинейную поляризацию будет входить нечетное по намагниченности слагаемое: $\chi_{xxx}^{(3)} E_x^{(\omega)} E_x^{(\omega)} M_y$.

В качестве четных по намагниченности можно рассмотреть два различных типа слагаемых: зависящее от градиента вдоль оси Z компоненты намагниченности $M_z \chi_{xxz}^{(4)} E_x^{(\omega)} E_x^{(\omega)} \nabla_z M_z$ в предположении наличия не зависящей по направлению от внешнего магнитного поля компоненты M_z и квадратичное по намагниченности $\chi_{xxxy}^{(4)} E_x^{(\omega)} E_x^{(\omega)} M_y M_x$ в

предположении о том, что в использованном экспериментальном диапазоне значений внешнего магнитного поля намагниченность пленки может иметь латеральную компоненту, перпендикулярную внешнему магнитному полю [29]. Аналогичным образом возможно рассмотрение и в случае параллельности внешнего магнитного поля и плоскости поляризации излучения накачки и ВГ.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполнено экспериментальное исследование доменной структуры приповерхностного слоя эпитаксиальной пленки $\text{Lu}_{2.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, грани (111). На основании сравнения результатов картирования пленки методами магнитно-силовой, поляризационно-оптической и нелинейно-оптической микроскопии показано, что в приповерхностном слое пленки граната феррита-граната наблюдается зигзагообразная модуляция структуры полосовых доменов с периодом модуляции, сравнимым с шириной полосовых доменов, а также присутствуют несквозные домены, характеризующиеся остаточной намагниченностью в плоскости пленки.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-72-20103). МСМ-измерения проведены при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-19-00607-П).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Hubert and R. Schäfer, *Magnetic Domains. The Analysis of Magnetic Microstructures*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1998).
2. G. A. Jones, E. T. M. Lacey, and I. B. Puchalska, *J. Appl. Phys.* **53**, 7867 (1982).
3. Ф. В. Лисовский, Е. Г. Мансветова, М. П. Темиряева, А. Г. Темиряев, *Письма в ЖЭТФ* **96**, 665 (2012).
4. H. J. Hug, B. Stiefel, P. J. A. van Schendel, A. Moser, R. Hofer, S. Martin, and H.-J. Güntherodt, *J. Appl. Phys.* **83**, 5609 (1998).
5. Г. В. Арзамасцева, Ф. В. Лисовский, Е. Г. Мансветова, *Письма в ЖЭТФ* **67**, 701 (1998).
6. Г. В. Арзамасцева, Ф. В. Лисовский, Е. Г. Мансветова, *ЖЭТФ* **114**, 2089 (1998).
7. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York (1984).
8. Н. Н. Ахмедиев, С. Б. Борисов, А. К. Звездин, И. Л. Любчанский, Ю. В. Мелихов, *ФТТ* **27**, 1075 (1985).
9. R. P. Pan, H. D. Wei, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. B* **39**, 1229 (1989).
10. О. А. Акципетров, О. В. Брагинский, Д. А. Есиков, *КЭ* **17**, 320 (1990).
11. R. V. Pisarev, B. B. Krichevtsov, V. N. Gridnev, V. P. Klin, D. Frohlich, and Ch. Pahlke-Lerch, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 8621 (1993).
12. V. V. Pavlov, R. V. Pisarev, A. Kirilyuk, and Th. Rasing, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2004 (1997).
13. P. Kumar, A. I. Maydykovskiy, L. Miguel, N. V. Dubrovina, and O. A. Aktsipetrov, *Opt. Express* **18**, 1076 (2010).
14. F. Hansteen, O. Hunderi, T. H. Johansen, A. Kirilyuk, and T. Rasing, *Phys. Rev. B* **70**, 094408 (2004).
15. I. L. Lyubchanskii, J.-W. Jeong, S.-C. Shin, N. N. Dadoenkova, M. I. Lyubchanskii, and Th. Rasing, *J. Appl. Phys.* **87**, 6794 (2000).
16. M. Levy, A. Chakravarty, H.-C. Huang, and R. M. Osgood, Jr., *Appl. Phys. Lett.* **107**, 011104 (2015).
17. А. А. Айрапетов, М. В. Логунов, В. В. Рандошкин, В. И. Чани, Е. Э. Шушурова, *Письма в ЖТФ* **18**, 79 (1992).
18. W. Tolksdorf and C.-P. Klages, *Thin Solid Films* **114**, 33 (1984).
19. И. Е. Дикштейн, Ф. В. Лисовский, Е. Г. Мансветова, В. В. Тарасенко, *ЖЭТФ* **98**, 2158 (1990).
20. M. V. Logunov, S. S. Safonov, A. S. Fedorov, A. A. Danilova, N. V. Moiseev, A. R. Safin, S. A. Nikitov, and A. Kirilyuk, *Phys. Rev. Appl.* **15**, 064024 (2021).
21. A. V. Zdoroveyshchev, O. V. Vikhrova, P. B. Demina, M. V. Dorokhin, A. V. Kudrin, A. G. Temiryazev, and M. P. Temiryazeva, *Int. J. Nanosci.* **18**, 1940019 (2019).
22. N. Mitetelo, D. Venkatakrisnarao, J. Ravi, M. Popov, E. Mamonov, T. V. Murzina, and R. Chandrasekar, *Adv. Opt. Materials* **7**, 1801775 (2019).
23. А. К. Звездин, В. А. Котов, *Магнитооптика тонких пленок*, Наука, Москва (1988).
24. А. Г. Темиряев, С. А. Саунин, В. Е. Сизов, М. П. Темиряева, *Изв. РАН, сер. физ.* **78**, 78 (2014).

25. П. Е. Зильберман, А. Г. Темиряев, М. П. Тихомирова, ЖЭТФ **108**, 281 (1995).
26. В. В. Гаврилок, Ф. В. Лисовский, Е. Г. Мансветова, С. А. Саунин, М. П. Темиряева, А. Г. Темиряев, Изв. РАН, сер. физ. **77**, 1511 (2013).
27. О. А. Акципетров, И. М. Баранова, Ю. А. Ильинский, ЖЭТФ **91**, 287 (1986).
28. A. V. Petukhov, I. L. Lyubchanskii, and Th. Rasing, Phys. Rev. B **56**, 2680 (1997).
29. Г. В. Арзамасцева, Ф. В. Евтихов, Ф. В. Лисовский, Е. Г. Мансветова, М. П. Темиряева, ЖЭТФ **134**, 287 (2008).

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ СО СЛУЧАЙНЫМИ 1D- И 2D-НЕОДНОРОДНОСТЯМИ ВЕЛИЧИНЫ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ

В. А. Игнатченко*, Д. С. Цикалов**, Д. С. Полухин***

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

Поступила в редакцию 18 июля 2022 г.,
после переработки 18 июля 2022 г.
Принята к публикации 30 августа 2022 г.

Исследование влияния случайных 1D- и 2D-неоднородностей величины магнитной анизотропии на форму и ширину линий ферромагнитного резонанса в тонкой пленке проведено методами стандартного и нового самосогласованных приближений. Показано, что ширины пиков резонансов в случае 2D-неоднородностей значительно уже, чем для 1D-неоднородностей. Асимметрия пиков характерна как для 1D-, так и для 2D-неоднородностей, однако в последнем случае величина ее больше. Ширина резонансной линии уменьшается, а амплитуда ее увеличивается с увеличением корреляционного волнового числа неоднородностей k_c . Амплитуда для 2D-неоднородностей растет значительно быстрее, чем для 1D-неоднородностей. Величина безразмерного параметра $k_c d / \pi \sim 1$, где d — толщина пленки, является критической: ширина резонансной линии имеет точку перегиба, асимметрия резонансной линии и смещение пика ферромагнитного резонанса достигают своего максимального значения при этой величине параметра. Показано, что новое самосогласованное приближение значительно лучше описывает форму резонансной линии, чем стандартное.

*Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума
«Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.*

DOI: 10.31857/S0044451023010066
EDN: NNGLOF

1. ВВЕДЕНИЕ

Уширение линии магнитного резонанса вызывается неоднородностями различных физических величин: магнитной анизотропии, обмена и т.д. Корреляционный радиус r_c этих неоднородностей может меняться в широких пределах (десятки, сотни и тысячи межатомных расстояний). Для теоретического исследования влияния неоднородностей с произвольными радиусами корреляций в некоторых случаях достаточно первого не исчезающего прибли-

жения теории возмущений (борновское приближение в теории конденсированных сред [1, 2], которое называется приближением Бурре [3] в стохастической радиофизике [4]). Например, исследование влияния неоднородностей на кривые дисперсии и затухания спиновых волн [5, 6] в приближении Бурре позволило получить характерные изломы этих кривых, позволяющие определять радиусы корреляций. Однако методы теории возмущений неприемлемы для исследования формы и ширины линий магнитного резонанса. Для этого необходим учет процессов многократного рассеяния волн на неоднородностях. Самосогласованное приближение (self consistent approximation, SCA) для такого учета было предложено независимо в работах Мигдала [7] и Крейчнана [8]. В этом приближении в бесконечном ряде разложения функции Грина по степеням корреляторов учитываются все диаграммы с пересече-

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

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

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

кающимися корреляциями. Оно соответствует учету только первого члена разложения в ряд вершинной функции Γ [9]. Это приближение широко применяется в теории конденсированных сред под названием приближение Мигдала или самосогласованное борновское приближение [10–14] и в стохастической радиофизике под названием приближение Крейчана [9, 15, 16]. Для целей данной работы мы будем называть его стандартным SCA. В рамках стандартного SCA исследовались влияния неоднородностей величины анизотропии и обмена на ширину и форму линий спин-волнового резонанса [17, 18].

Стандартное SCA удовлетворительно передает зависимость ширины линии резонанса от среднеквадратичной флуктуации и радиуса корреляций неоднородностей. Однако оно сильно искажает реальную форму резонансной линии, приближая ее либо к куполообразной, либо к излишне асимметричной [17]. Поэтому в наших работах было предложено [19] и исследовано [20] новое SCA. В отличие от стандартного SCA, которое описывается интегральным уравнением для массового оператора Σ , новое SCA описывается системой двух связанных интегральных уравнений для массового оператора Σ и вершинной функции Γ . Кроме учета в ряде разложения функции Грина всех диаграмм с непересекающимися корреляциями, оно учитывает значительную часть диаграмм с пересекающимися корреляциями. Исследование, проведенное в работе [20], показало, что форма резонансной линии, полученная в новом SCA, мало отличается от точной формы, найденной методами численного моделирования. В работах [21, 22] было показано, что фазовые 2D-неоднородности в магнитной сверхрешетке в плоскости xy при распространении волны вдоль оси сверхрешетки z приводят к асимметричному уширению резонансного пика функции Грина. Исследование влияния амплитудных 1D- и 2D-неоднородностей в магнитной пленке в плоскости xy на высокочастотную магнитную восприимчивость пленки позволит, в частности, проверить, проявляется ли эффект асимметрии пиков функции Грина, найденный для сверхрешетки, в спектре магнитного резонанса в тонкой пленке.

Целью настоящей работы является расчет формы и ширины линии ферромагнитного резонанса (ФМР) в магнитной пленке с учетом процессов многократного рассеяния спиновых волн на 1D- и 2D-неоднородностях величины магнитной анизотропии. Расчет проводится методами как нового, так и стандартного SCA для дальнейшего выявления преимуществ нового метода.

2. ФУНКЦИЯ ГРИНА ДЛЯ ПЛОСКОГО БЕСКОНЕЧНОГО СЛОЯ

В магнитоодноосном ферромагнетике плотность потенциальной энергии имеет вид

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}\alpha(\nabla \cdot \mathbf{M})^2 - \frac{1}{2}\beta(\mathbf{x})(\mathbf{M} \cdot \mathbf{l})^2 - \mathbf{H} \cdot \mathbf{M} - \frac{1}{2}\mathbf{H}_m \cdot \mathbf{M}, \quad (1)$$

где \mathbf{M} — вектор намагниченности, α — параметр обмена, β — параметр одноосной магнитной анизотропии, ось которой направлена вдоль орта \mathbf{l} , \mathbf{H} — внешнее постоянное магнитное поле, \mathbf{H}_m — размагничивающее поле. Рассмотрим бесконечный ферромагнитный слой (тонкую пленку), в котором ось анизотропии \mathbf{l} и магнитное поле \mathbf{H}_0 направлены перпендикулярно плоскости пленки, вдоль оси координат z . Мы рассматриваем модель, в которой только параметр анизотропии $\beta(\mathbf{x})$ неоднороден при однородной ориентации ее оси \mathbf{l} . Мы полагаем также, что параметр анизотропии $\beta(\mathbf{x})$ зависит от координат x и y только в плоскости пленки, а по толщине пленки вдоль координаты z является постоянной величиной. Возбуждение спиновых волн для такой модели может быть рассмотрено в циркулярных проекциях $m^\pm = M_x \pm iM_y$, $h^\pm = h_x \pm ih_y$. Выполняя обычную линеаризацию уравнения Ландау–Лифшица ($M_x, M_y \ll M_0$, $M_z \approx M_0$), мы получаем уравнение для резонансной проекции (индекс «+» опускаем) в виде

$$\nabla^2 m + \frac{1}{\alpha} \left[\frac{\omega - g(H_0 - 4\pi M_0)}{gM_0} - \beta(x, y) \right] m = -\frac{h}{\alpha}, \quad (2)$$

где ω — частота, g — гиромагнитное отношение, h — амплитуда переменного магнитного поля, которое может считаться однородным по толщине пленки. Представим величину анизотропии $\beta(x, y)$ в виде

$$\beta(x, y) = \beta [1 + \gamma \rho(x, y)], \quad (3)$$

где β — средняя величина параметра, $\Delta\beta$ — его среднеквадратичное отклонение, $\gamma = \Delta\beta/\beta$, $\rho(x, y)$ — центрированная ($\langle \rho(x, y) \rangle = 0$) и нормированная ($\langle \rho^2(x, y) \rangle = 1$) случайные функции координат. Подставив выражение (3) в (2), представим уравнение (2) в виде

$$\nabla^2 m + [\nu - \eta \rho(\mathbf{x})] m = -\frac{h}{\alpha}, \quad (4)$$

где $\nu = (\omega - \omega_0)/g\alpha M_0$, $\omega_0 = g[H_0 + (\beta - 4\pi)M_0]$ — частота однородного ФМР, $\eta = \gamma\beta/\alpha$. Мы рассматриваем волны в магнитной пленке, не ограниченной

в плоскости xy , при условии отсутствия закрепления колебаний на поверхности пленки,

$$\left. \frac{\partial m(z)}{\partial z} \right|_{z=\pm d/2} = 0, \quad (5)$$

где d — толщина пленки.

Функция Грина $\tilde{G}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0)$ для уравнения (4) описывается уравнением

$$\nabla^2 \tilde{G}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0) + [\nu - \eta \rho(x, y)] \tilde{G}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0) = -\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0). \quad (6)$$

Исходная функция Грина $g(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0)$ при отсутствии случайных неоднородностей ($\eta = 0$) определяется уравнением

$$\nabla^2 g(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0) + \nu g(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0) = -\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0). \quad (7)$$

Переходим к цилиндрической системе координат, в которой положение точки в плоскости xy определяется радиус-вектором $\mathbf{r}_\perp = \mathbf{x}_\perp - \mathbf{x}_{0\perp}$, $|\mathbf{r}_\perp| = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2}$. Исходная функция Грина $g(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0)$ в этой системе координат имеет вид

$$g(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0) = g(z, z_0, \mathbf{r}_\perp). \quad (8)$$

Подставляя выражение (8) в (7) и выполняя преобразование Фурье по координатам \mathbf{r}_\perp :

$$f(\mathbf{r}_\perp) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int f(\mathbf{k}_\perp) \exp(i\mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{r}_\perp) d\mathbf{k}_\perp, \quad (9)$$

$$f(\mathbf{k}_\perp) = \int f(\mathbf{r}_\perp) \exp(-i\mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{r}_\perp) d\mathbf{r}_\perp, \quad (10)$$

получаем

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} g(z, z_0, \mathbf{k}_\perp) + [\nu - k_\perp^2] g(z, z_0, \mathbf{k}_\perp) = -\delta(z - z_0), \quad (11)$$

где $|\mathbf{k}_\perp| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$. Функция Грина $g(z, z_0, \mathbf{k}_\perp)$ представляется в виде ряда по собственным функциям [23]:

$$g(z, z_0, \mathbf{k}_\perp) = \sum_n \varphi_n(z) \varphi_n(z_0) g_n(\mathbf{k}_\perp), \quad (12)$$

где

$$g_n(\mathbf{k}_\perp) = \frac{1}{\nu - k_n^2 - k_\perp^2}. \quad (13)$$

Здесь φ_n и $k_n = n\pi/d$ — ортонормированные собственные функции и волновые собственные числа уравнения (11) с правой частью, равной нулю, определяемые граничными условиями на поверхностях пленки, n — номер моды. Сделав обратное преобразование Фурье выражения (13) [23, 24], получаем $g(z, z_0, \mathbf{r}_\perp)$ в виде

$$g(z, z_0, \mathbf{r}_\perp) = \sum_n \varphi_n(z) \varphi_n(z_0) g_n(\mathbf{r}_\perp), \quad (14)$$

где $g_n(\mathbf{r}_\perp) = (i/4) H_0^{(1)}(\sqrt{\nu - k_n^2} |\mathbf{r}_\perp|)$, $H_0^{(1)}$ — функция Ханкеля (Hunkel) для двумерной задачи. Для граничных условий отсутствия закрепления (5) собственные функции имеют вид

$$\varphi_n(z) = \frac{1}{\sqrt{d}} \begin{cases} 1, & n = 0 \\ \sqrt{2} \sin(k_n z), & n = 1, 3, 5, \dots \\ \sqrt{2} \cos(k_n z), & n = 2, 4, 6, \dots \end{cases} \quad (15)$$

Функция Грина $\tilde{G}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0)$, определяемая уравнением (6), после усреднения по случайным реализациям функции $\rho(x, y)$ также может быть представлена в виде ряда:

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0) = \sum_n \varphi_n(z) \varphi_n(z_0) G_n(\mathbf{x}_\perp, \mathbf{x}_{0\perp}). \quad (16)$$

Каждая n -я функция Грина G_n определяется уравнением Дайсона:

$$G_n(\mathbf{x}_\perp, \mathbf{x}_{0\perp}) = g_n(\mathbf{x}_\perp, \mathbf{x}_{0\perp}) + \iint G_n(\mathbf{x}_\perp, \mathbf{x}'_\perp) \times \\ \times \Sigma_n(\mathbf{x}'_\perp, \mathbf{x}''_\perp) g_n(\mathbf{x}''_\perp, \mathbf{x}_{0\perp}) d\mathbf{x}'_\perp d\mathbf{x}''_\perp, \quad (17)$$

где Σ_n — собственная энергия

$$\Sigma_n(\mathbf{x}'_\perp, \mathbf{x}''_\perp) = \eta^2 \iint K(\mathbf{x}_{\perp 2}, \mathbf{x}''_\perp) \times \\ \times \Gamma_n(\mathbf{x}'_\perp, \mathbf{x}_{\perp 1}; \mathbf{x}_{\perp 2}) G_n(\mathbf{x}_{\perp 1}, \mathbf{x}'_\perp) d\mathbf{x}_{\perp 1} d\mathbf{x}_{\perp 2}. \quad (18)$$

Здесь вершинная функция Γ_n представляет собой бесконечный ряд по степеням корреляторов случайной функции $\rho(x, y)$, первые два члена которого имеют вид

$$\Gamma_n(\mathbf{x}'_\perp, \mathbf{x}_{\perp 1}; \mathbf{x}_{\perp 2}) \approx \delta(\mathbf{x}'_\perp - \mathbf{x}_{\perp 2}) \delta(\mathbf{x}'_\perp - \mathbf{x}_{\perp 1}) + \\ + \eta^2 \iiint K(\mathbf{x}_{\perp 1}, \mathbf{x}_{\perp 4}) \Gamma_n(\mathbf{x}'_\perp, \mathbf{x}_{\perp 3}; \mathbf{x}_{\perp 4}) \times \\ \times G_n(\mathbf{x}_{\perp 3}, \mathbf{x}_{\perp 5}) \Gamma_n(\mathbf{x}_{\perp 5}, \mathbf{x}_{\perp 6}; \mathbf{x}_{\perp 2}) \times \\ \times G_n(\mathbf{x}_{\perp 6}, \mathbf{x}_{\perp 1}) d\mathbf{x}_{\perp 3} d\mathbf{x}_{\perp 4} d\mathbf{x}_{\perp 5} d\mathbf{x}_{\perp 6}. \quad (19)$$

Стандартное SCA [7, 8] соответствует учету только первого члена разложения в ряд вершинной функции, соответствующего произведению δ -функций. Новое SCA [19] учитывает оба члена выражения (19). В результате, кроме всех диаграмм функций Грина с непересекающимися корреляциями, оно учитывает значительную часть диаграмм с пересекающимися корреляциями. В случайно-неоднородной среде все величины уравнений (16)–(19) зависят только от разности координат в плоскости пленки $\mathbf{r}_\perp = \mathbf{x}'_\perp - \mathbf{x}_\perp$. Корреляционная

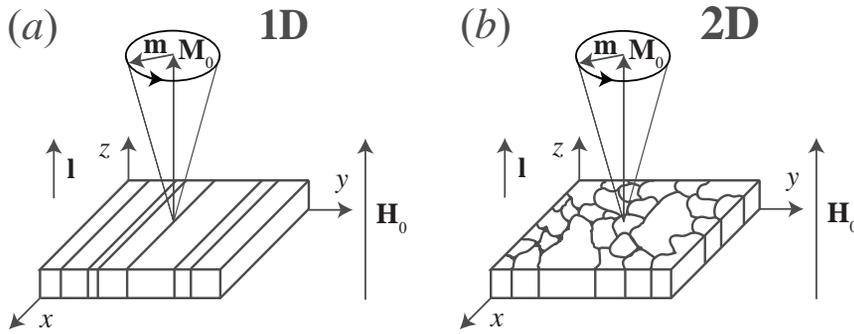


Рис. 1. Схематичное представление 1D- и 2D-неоднородностей

функция $K(\mathbf{r}_\perp)$ в плоскости пленки определяется выражением

$$K(\mathbf{r}_\perp) = \langle \rho(\mathbf{x}_\perp) \rho(\mathbf{x}_\perp + \mathbf{r}_\perp) \rangle \quad (20)$$

или связанной с ней преобразованием Фурье спектральной плотностью неоднородностей

$$S(\mathbf{k}_\perp) = \int K(\mathbf{r}_\perp) \exp(-i\mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{r}_\perp) d\mathbf{r}_\perp. \quad (21)$$

Выполняя преобразование Фурье уравнения (16) по координатам в плоскости пленки xy , получаем

$$G(z, z_0, \mathbf{k}_\perp) = \sum_n \varphi_n(z) \varphi_n(z_0) G_n(\mathbf{k}_\perp). \quad (22)$$

Для нахождения функции G_n , мы используем новое SCA, которое представляет собой систему двух связанных самосогласованных уравнений для функции Грина G_n и вершинной функции Γ_n :

$$G_n(\mathbf{k}_\perp) = \left\{ g_n^{-1}(\mathbf{k}_\perp) - \frac{\eta^2}{(2\pi)^2} \int S(\mathbf{k}_\perp - \mathbf{k}_{\perp 1}) \times \right. \\ \left. \times G_n(\mathbf{k}_{\perp 1}) \Gamma_n(\mathbf{k}_{\perp 1}, \mathbf{k}_\perp - \mathbf{k}_{\perp 1}) d\mathbf{k}_{\perp 1} \right\}^{-1}, \quad (23)$$

$$\Gamma_n(\mathbf{k}_{\perp 1}, \mathbf{k}_\perp - \mathbf{k}_{\perp 1}) \approx \\ \approx \left\{ 1 - \frac{\eta^2}{(2\pi)^2} \int S(\mathbf{k}_{\perp 1} - \mathbf{k}_{\perp 2}) G_n(\mathbf{k}_{\perp 2}) \times \right. \\ \left. \times G_n(\mathbf{k}_\perp - \mathbf{k}_{\perp 1} + \mathbf{k}_{\perp 2}) \Gamma_n(\mathbf{k}_{\perp 2}, \mathbf{k}_{\perp 1} - \mathbf{k}_{\perp 2}) d\mathbf{k}_{\perp 2} \right\}^{-1}. \quad (24)$$

Для перехода к более простому, широко применяемому в настоящее время стандартному SCA следует заменить в системе двух связанных самосогласованных уравнений функцию $\Gamma_n(\mathbf{k}_{\perp 1}, \mathbf{k}_\perp - \mathbf{k}_{\perp 1})$

единицей. Для перехода к еще более простому приближению Бурре кроме этой замены необходимо заменить под интегралом уравнения (23) исходную функцию Грина $G_n(\mathbf{k}_{\perp 1})$ на исходную функцию $g_n(\mathbf{k}_{\perp 1})$.

3. ФМР В МАГНИТНОЙ ПЛЕНКЕ С 1D- И 2D-НЕОДНОРОДНОСТЯМИ

Корреляционные свойства случайной функции $\rho(\mathbf{x}_\perp)$ моделируем экспоненциальной корреляционной функцией в плоском бесконечном слое. Для 1D-неоднородностей, схематичный вид которых представлен на рис. 1a, корреляционная функция $K_{1d}(\mathbf{r}_\perp)$ вдоль оси x постоянна, а спадающая экспонента остается только вдоль направления оси y . Корреляционная функция имеет вид

$$K_{1d}(\mathbf{r}_\perp) = \exp(-k_c |y - y'|), \quad (25)$$

а соответствующая ей спектральная функция —

$$S_{1d}(\mathbf{k}_\perp) = 2\pi \delta(k_x) \frac{2k_c}{k_c^2 + k_y^2}, \quad (26)$$

где $k_c = r_c^{-1}$ — корреляционное волновое число неоднородностей (r_c — корреляционный радиус неоднородностей). Для 2D-неоднородностей (рис. 1b) корреляционная функция $K_{2d}(\mathbf{r}_\perp)$ спадает вдоль всех направлений в плоскости xy одинаково и имеет вид

$$K_{2d}(\mathbf{r}_\perp) = \exp(-k_c |\mathbf{r}_\perp|), \quad (27)$$

а соответствующая ей спектральная функция —

$$S_{2d}(\mathbf{k}_\perp) = \frac{2\pi k_c}{(k_c^2 + k_\perp^2)^{3/2}}. \quad (28)$$

Подставляя выражение для спектральной функции 1D-неоднородностей $S_{1d}(\mathbf{k}_\perp)$ (26) в уравнения (23) и (24), проводим интегрирование по k_{x1}

и k_{x2} и получаем систему самосогласованных интегральных уравнений относительно k_y , которую решаем численно методом последовательных приближений. Подставляя выражение для спектральной функции 2D-неоднородностей $S_{2d}(\mathbf{k}_\perp)$ (28) в уравнения (23) и (24), проводим интегрирование по азимутальному углу φ . В результате получаем систему самосогласованных интегральных уравнений относительно $k_\perp = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$, которую решаем численно методом последовательных приближений.

Высокочастотная магнитная восприимчивость χ определяется выражением

$$\chi = \frac{1}{hV} \int m(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (29)$$

где V – объем образца. Амплитуда $m(\mathbf{x})$ выражается через функцию Грина следующим образом:

$$m(\mathbf{x}) = -\frac{h}{\alpha} \int G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0) d\mathbf{x}_0. \quad (30)$$

В плоскости xy функция Грина зависит только от разности соответствующих координат, что позволяет провести двумерное преобразование Фурье по поперечным координатам $r_x = x - x_0$ и $r_y = y - y_0$:

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0) = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint G(z, z_0, \mathbf{k}_\perp) \times \exp[i(r_x k_x + r_y k_y)] dk_x dk_y. \quad (31)$$

Подставляя уравнение (31) в (30) и проводя интегрирование по x_0 и y_0 , получаем

$$m(\mathbf{x}) = -\frac{h}{\alpha} \iiint G(z, z_0, \mathbf{k}_\perp) \times \exp[i(xk_x + yk_y)] \delta(k_x) \delta(k_y) dk_x dk_y dz_0 = -\frac{h}{\alpha} \int G(z, z_0, \mathbf{k}_\perp) \Big|_{\mathbf{k}_\perp=0} dz_0. \quad (32)$$

Зависимость функции $m(\mathbf{x})$ от x и y в выражении (32) после интегрирования по k_x и k_y исчезает, и остается только зависимость от z . Подставляя (32) в (29), получаем

$$\chi = -\frac{1}{\alpha d} \int_{-d/2}^{d/2} \int_{-d/2}^{d/2} G(z, z_0, \mathbf{k}_\perp) \Big|_{\mathbf{k}_\perp=0} dz dz_0. \quad (33)$$

Подставляя собственные функции $\varphi_n(z)$ (15) для граничных условий незакрепленных колебаний в функцию Грина (22) и проделав интегрирование по формуле (33), получаем, что ненулевой вклад

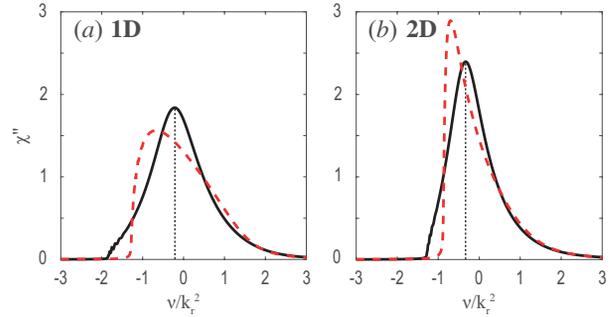


Рис. 2. (В цвете онлайн) Зависимости высокочастотной магнитной восприимчивости ФМР χ'' от ν/k_r^2 для случаев 1D- и 2D-неоднородностей, вычисленные в стандартном SCA (красные штриховые кривые) и новом SCA (черные сплошные кривые) при значении корреляционного волнового числа неоднородностей $k_c/k_r = 1$ и амплитуды неоднородностей $\eta/k_r^2 = 1$, где $k_r = \pi/d$

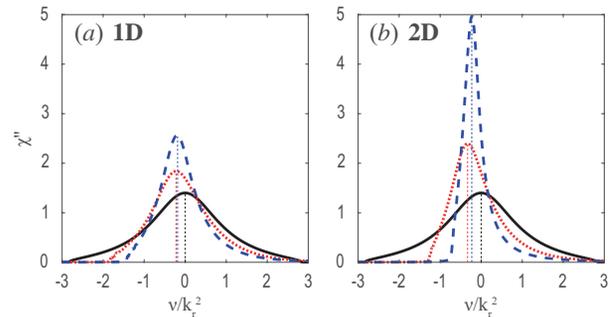


Рис. 3. (В цвете онлайн) Зависимости высокочастотной магнитной восприимчивости ФМР χ'' от ν/k_r^2 для случаев 1D- и 2D-неоднородностей при различных значениях корреляционных волновых чисел неоднородностей $k_c/k_r = 0$ (черная сплошная кривая), 1 (красная пунктирная кривая), 2 (синяя штриховая кривая) и для значения амплитуды неоднородностей $\eta/k_r^2 = 1$

дает только собственная мода с номером $n = 0$. Тогда восприимчивость однородного ФМР принимает вид

$$\chi = -\frac{1}{\alpha} G_0(\mathbf{k}_\perp) \Big|_{\mathbf{k}_\perp=0}. \quad (34)$$

На рис.2 показаны мнимые части высокочастотной восприимчивости χ'' , соответствующие ФМР для 1D- и 2D-неоднородностей в стандартном SCA (красные штриховые кривые) и новом SCA (черные сплошные кривые). В стандартном SCA видна резкая асимметрия линии резонанса как для 1D-, так и для 2D-неоднородностей: левая сторона пика характеризуется резким подъемом, а правая – плавным спадом. Аналогичная картина была получена в работе [17], где исследовался ФМР в неограниченной среде с 1D- и 3D-неоднородностями в стандартном SCA. Более строгие расчеты, проведенные на-

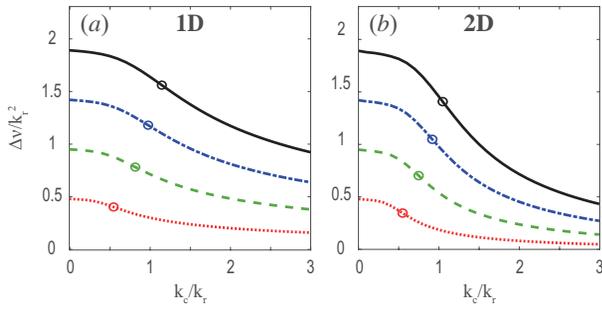


Рис. 4. (В цвете онлайн) Полуширины пика ФМР на половине высоты $\Delta\nu/k_r^2$ для случаев 1D- и 2D-неоднородностей в зависимости от корреляционного волнового числа неоднородностей k_c/k_r для различных значений амплитуды неоднородностей $\eta/k_r^2 = 0.5$ (красная пунктирная кривая), 1.0 (зеленая штриховая кривая), 1.5 (синяя штрихпунктирная кривая), 2.0 (черная сплошная кривая), кружками обозначены точки перегиба кривых

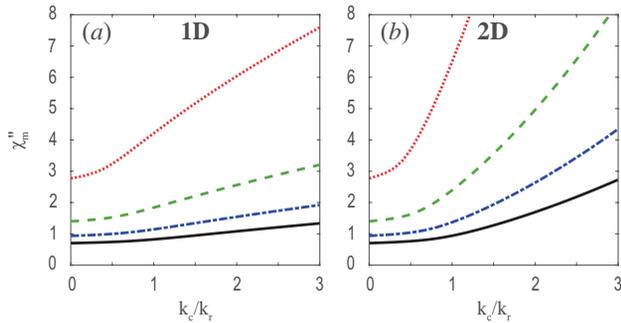


Рис. 5. (В цвете онлайн) Величины амплитуды пика ФМР χ_m'' для случаев 1D- и 2D-неоднородностей в зависимости от корреляционного волнового числа неоднородностей k_c/k_r для различных значений амплитуды неоднородностей η/k_r^2 (обозначения, как на рис. 4)

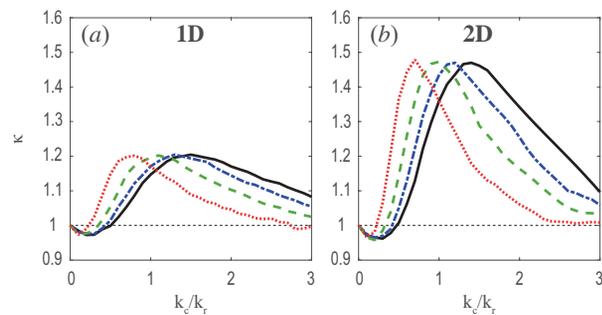


Рис. 6. (В цвете онлайн) Коэффициенты асимметрии κ пика ФМР на одной четверти высоты в зависимости от корреляционного волнового числа неоднородностей k_c/k_r для различных значений амплитуды неоднородностей η/k_r^2 (обозначения, как на рис. 4)

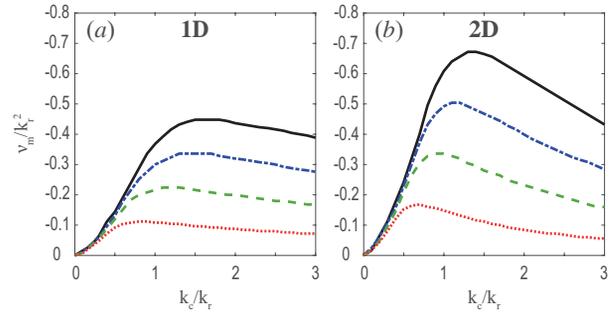


Рис. 7. (В цвете онлайн) Положения максимума пика ФМР ν_m/k_r^2 для случаев 1D- и 2D-неоднородностей в зависимости от корреляционного волнового числа неоднородностей k_c/k_r для различных значений амплитуды неоднородностей η/k_r^2 (обозначения, как на рис. 4)

ми в новом SCA, показывают, что должна наблюдаться форма пиков, значительно отличающаяся от формы, рассчитанной в стандартном SCA. Асимметрия пиков стала менее выраженной, и хорошо видно, что 2D-неоднородности приводят к большей асимметрии пика ФМР, чем 1D-неоднородности. Далее исследования в работе проводятся только в новом SCA, так как только оно применимо для более правильного описания формы линии резонанса.

На рис. 3 показаны линии ФМР χ'' в зависимости от ν/k_r^2 для случаев 1D- и 2D-неоднородностей при различных значениях корреляционных волновых чисел неоднородностей k_c/k_r и амплитуде неоднородностей $\eta/k_r^2 = 1$. В предельном случае при $k_c = 0$ пик ФМР симметричный, имеет гауссову форму, а его ширина на половине высоты равна $2\eta/k_r^2$. С ростом k_c ширина пика уменьшается, левая сторона пика становится более крутой, в то время как с правой стороны высота пика плавно уменьшается. 2D-неоднородности сильнее сжимают пик и приводят к большей асимметрии чем 1D-неоднородности. При больших k_c асимметрия резонансной линии уменьшается как для 1D-, так и для 2D-неоднородностей.

На рис. 4 показаны полуширины пика ФМР $\Delta\nu/k_r^2$ для случаев 1D- и 2D-неоднородностей в зависимости от корреляционного волнового числа неоднородностей k_c/k_r для различных значений амплитуды неоднородностей η . Видно, что для 2D-неоднородностей происходит более резкий спад функции $\Delta\nu(k_c)$. И для 1D-, и для 2D-неоднородностей эта функция имеет точку перегиба, которая с ростом амплитуды неоднородностей η смещается к большим значениям k_c/k_r .

Амплитуда пика (рис. 5) при малых k_c/k_r растет примерно одинаково для 1D- и 2D-неоднородностей, а затем для 2D-неоднородностей рост амплитуды резко увеличивается. Это связано с тем, что из-за более выраженной асимметрии, при 2D-неоднородностях пик сжимается быстрее и становится более «острым», формируя более высокую амплитуду резонансной линии.

На рис. 6 показаны зависимости коэффициента асимметрии пика ФМР κ , который равен отношению левой и правой полуширин пиков на одной четверти высоты пика, от корреляционного числа неоднородностей k_c/k_r для случаев 1D- и 2D-неоднородностей при различных значениях амплитуды неоднородностей η . Коэффициент асимметрии κ с увеличением k_c начинает расти от единицы, достигает своего максимального значения примерно 1.2 для 1D-неоднородностей и примерно 1.5 для 2D-неоднородностей, а затем уменьшается. С ростом амплитуды неоднородностей η максимум асимметрии смещается к большим значениям k_c/k_r . Величина коэффициента асимметрии κ в точке максимума для 2D-неоднородностей примерно в два раза больше, чем для 1D-неоднородностей.

На рис. 7 показана зависимость смещения пика ФМР от корреляционного волнового числа k_c/k_r для случаев 1D- и 2D-неоднородностей при различных значениях амплитуды неоднородностей η . Смещение пика с ростом k_c сначала возрастает, достигает максимального значения, а затем медленно уменьшается. Смещение пика в максимуме в случае 2D-неоднородностей больше, чем при 1D-неоднородностях.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние 1D- и 2D-неоднородностей в магнитной пленке в плоскости xy на высокочастотную магнитную восприимчивость χ'' методами стандартного [7, 8] и нового [19] SCA. Проведено дальнейшее развитие метода SCA на случай пленки с граничными условиями незакрепленных колебаний намагниченности на поверхностях пленки и неоднородностями величины одноосной магнитной анизотропии β , зависящими только от координат x и y в плоскости пленки. Показано, что ширины пиков χ'' в случае 2D-неоднородностей значительно уже, чем для 1D-неоднородностей. Асимметрия пиков χ'' характерна как для 1D-, так и для 2D-неоднородностей, однако в последнем случае величина ее больше. По-

казано, что ширина резонансной линии уменьшается, а амплитуда ее увеличивается с увеличением k_c , причем амплитуда для 2D-неоднородностей растет значительно быстрее, чем для 1D-неоднородностей. Ширина резонансной линии как функция безразмерного параметра k_c/k_r имеет точку перегиба при $k_c/k_r \approx 0.8-1.2$ в зависимости от величины η . Эти величины параметра k_c/k_r являются критическими: кроме точки перегиба для ширины резонансной линии, при тех же величинах параметра k_c/k_r , коэффициент асимметрии κ достигает своего максимального значения (примерно 1.2 для 1D-неоднородностей и примерно 1.5 для 2D-неоднородностей), и смещение пика ФМР также становится максимальным. Показано, что новое SCA значительно лучше описывает форму резонансной линии, чем стандартное SCA.

Простейшая модель неоднородностей только величины анизотропии при сохранении ориентации ее оси выбрана в этой работе как первый шаг к развитию аналитической теории влияния неоднородностей на высокочастотную восприимчивость ФМР в рамках нового SCA. Реальные микрокристаллические или аморфные ферромагнитные пленки имеют локальную анизотропию с неоднородной ориентацией осей. Методы компьютерного моделирования влияния именно такой локальной анизотропии на динамические свойства магнитных пленок развиваются в настоящее время [25, 26]. Методы использования нового SCA, развитые в данной работе на простой модели, должны быть также обобщены в последующих работах для расчетов более сложной модели неоднородности ориентаций оси анизотропии.

Финансирование. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-42-240010.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Bruus and K. Flensberg, *Introduction to Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics*, Ørsted Laboratory, Niels Bohr Institute, Copenhagen (2002).
2. М. В. Садовский, *Диалогматика. Лекции по избранным задачам теории конденсированного состояния. Издание второе*, Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург (2005) [Michael V. Sadovskii, *Diagrammatics: Lectures on Selected*

- Problems in Condensed Matter Theory*, World Sci., Singapore (2006)].
3. R. C. Bourret, *Nuovo Cim.* **26**, 1 (1962).
 4. С. М. Рытов, Ю. А. Кравцов, В. И. Татарский, *Введение в статистическую радиофизику* (часть II: *Случайные поля*), Наука, Москва (1978).
 5. В. А. Игнатченко, Р. С. Исхаков, *ЖЭТФ* **72**, 1005 (1977).
 6. В. А. Игнатченко, Р. С. Исхаков, *ЖЭТФ* **75**, 1438 (1978).
 7. А. Б. Мигдал, *ЖЭТФ* **34**, 1438 (1958).
 8. R. H. Kraichnan, *J. Math. Phys.* **2**, 124 (1961).
 9. В. И. Кляцкин, *Стохастические уравнения*, т. 1, Физматлит, Москва (2008).
 10. D. Pines, in *Polarons and Excitons*, ed. by C. G. Kuper and G. D. Whitfield, Plenum Press, New York (1963), p. 155.
 11. R. Puff and G. Whitfield, in *Polarons and Excitons*, ed. by C. G. Kuper and G. D. Whitfield, Plenum Press, New York (1963), p. 171.
 12. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике*, Физматгиз, Москва (1962).
 13. Ю. А. Фирсов, *Поляроны*, Наука, Москва (1975).
 14. Н. В. Ткач, Р. Б. Фартушинский, *ФТТ* **45**, 1284 (2003).
 15. Н. А. Армад, В. Н. Секистов, *Изв. вузов, радиофизика* **23**, 555 (1980).
 16. Н. Н. Зернов, *Изв. вузов, радиофизика* **25**, 520 (1982).
 17. V. A. Ignatchenko and V. A. Felk, *Phys. Rev. B* **71**, 094417 (2005).
 18. V. A. Ignatchenko and V. A. Felk, *Phys. Rev. B* **74**, 174415 (2006).
 19. V. A. Ignatchenko and D. S. Polukhin, *J. Phys. A* **49**, 095004 (2016).
 20. V. A. Ignatchenko, D. S. Polukhin, and D. S. Tsikalov, *J. Magn. Magn. Mater.* **440**, 83 (2017).
 21. В. А. Игнатченко, Ю. И. Маньков, Д. С. Цикалов, *ЖЭТФ* **134**, 706 (2008).
 22. В. А. Игнатченко, Д. С. Цикалов, *ЖЭТФ* **140**, 268 (2011).
 23. Г. Арфкен, *Математические методы в физике*, Атомиздат, Москва (1970).
 24. R. T. Couto, *Revista Brasileira de Ensino de Fisica* **35**, 1304 (2013).
 25. R. D. McMichael, D. J. Twisselmann, and A. Kunz, *Phys. Rev. Lett.* **90** 227601 (2003).
 26. A. V. Izotov, B. A. Belyaev, P. N. Solovev, and N. M. Boev, *J. Magn. Magn. Mater.* **529**, 167856 (2021).

ОТКЛИК ЗАРЯДОВОЙ ПОДСИСТЕМЫ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДВОЙНЫХ МАНГАНИТАХ $LnBaMn_2O_6$

Е. В. Мостовщикова^{a*}, Е. В. Стерхов^b, Я. Я. Пыжъянов^a, С. Г. Титова^b

^a Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620108, Екатеринбург, Россия

^b Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук
620016, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 18 июля 2022 г.,
после переработки 6 сентября 2022 г.
Принята к публикации 8 сентября 2022 г.

Исследованы структурные, магнитные и оптические свойства двойных манганитов $LnBaMn_2O_6$ с $Ln = Pr, Nd, Sm, Nd_{1-x}Sm_x$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$). С помощью анализа температурных зависимостей пропускания в ближнем ИК-диапазоне показано различие отклика зарядовой подсистемы при возникновении зарядового/орбитального упорядочения разного типа. В манганите $PrBaMn_2O_6$ орбитальное упорядочение типа $d_{x^2-y^2}$ приводит к изолирующему состоянию при низких температурах. В манганитах $NdBaMn_2O_6$, $Nd_{0.75}Sm_{0.25}BaMn_2O_6$ и $Nd_{0.5}Sm_{0.5}BaMn_2O_6$ зарядовая подсистема оказывается чувствительна к виду орбитального упорядочения: в температурном интервале, где реализуется попарное выстраивание слоев с $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$ упорядоченными орбиталями $T_{CO2} < T < T_{CO1}$, наблюдается полупроводниковый характер носителей заряда, а при переходе к послойному выстраиванию орбитально упорядоченных слоев $T < T_{CO2}$ носители заряда имеют металлический характер. В манганитах $Nd_{0.25}Sm_{0.75}BaMn_2O_6$ и $SmBaMn_2O_6$ отсутствие выраженного металлического характера зарядовой подсистемы при $T < T_{CO2}$ связывается с формированием антиферромагнитного упорядочения CE-типа.

Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума
«Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.

DOI: 10.31857/S0044451023010078

EDN: NNOXK

1. ВВЕДЕНИЕ

Двойные манганиты типа $LnBaMn_2O_6$, где Ln — редкоземельные элементы или иттрий, привлекают внимание исследователей с начала 2000 гг. [1–3], когда было обнаружено, что послойное упорядочение ионов Ln и Ba в обычном манганите «прародителе» типа $Ln_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ приводит к существенным изменениям свойств этих материалов, в частности, к изменению основного магнитного состояния с состояния типа спинового стекла на антиферромагнитное и к существенному увеличению температур магнитных фазовых переходов (перехода из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние) [4] и появлению различных видов орбитального упорядоче-

ния [5]. В зависимости от вида редкоземельного иона порядок фазовых переходов в различных подсистемах, которые испытывают двойные манганиты, может существенно меняться. В частности, как следует из фазовой диаграммы [2, 3], для манганитов с легкими редкоземельными ионами La, Pr сначала происходит переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное, затем — в антиферромагнитное. Такой же порядок фазовых переходов наблюдается и в манганитах с $Ln = Nd$, но температуры фазовых переходов очень близки между собой. Для манганитов с Sm и более тяжелыми редкоземельными ионами понижение температуры приводит к переходу из парамагнитного состояния в антиферромагнитное через состояние орбитального упорядочения. При этом вид редкоземельного иона, как следует из литературных данных [2, 3], влияет и на характер проводимости (металлический или полупроводниковый) при понижении температуры.

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

Несмотря на большое внимание к двойным манганитам и активному и подробному изучению магнитного, орбитального и зарядового упорядочения, данные об особенностях зарядовой подсистемы в настоящее время недостаточно подробно. В частности, нет подробной информации об изменениях в характере проводимости в зависимости от вида редкоземельного иона и от степени структурного упорядочения. Недавно в работах [6, 7] нами было показано, что изучение поглощения или пропускания света в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне позволяет сделать выводы о переходе металл–изолятор в таких материалах и установить взаимосвязь с магнитными и структурными фазовыми переходами. В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка изучения эволюции в зарядовой подсистеме в манганитах $LnBaMn_2O_6$ в зависимости от Ln иона. В качестве объектов исследования в работе рассматриваются манганиты с $Ln = Sm, Nd, Nd_{1-x}Sm_x$. Полученные данные анализируются совместно с полученной ранее информацией о $PrBaMn_2O_6$ [6, 7] и проводятся сопоставления с имеющимися фазовыми диаграммами и данными о магнитном состоянии этих материалов.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Порошки манганитов $PrBaMn_2O_6$ и $Nd_{1-x}Sm_xBaMn_2O_6$ с $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ получены методом топотактической реакции, подробно описанной в [8]. Структурные свойства были исследованы методом рентгеновской порошковой дифракции с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 с графитовым монохроматором в $Cu K\alpha$ излучении. Измерения были проведены в интервале углов от 10° до 110° с шагом 0.03° и временем накопления сигнала 3 с в точке. Кристаллическая структура была определена путем анализа Ритвелда с использованием FullProf.

Магнитные свойства были исследованы с использованием магнитометра Cryogenic CFS 9T CVTI. Температурные зависимости намагниченности были измерены в поле 100 Э в стандартном режиме охлаждения без магнитного поля с последующим нагревом в магнитном поле. Измерение электросопротивления проводилось стандартным двухконтактным методом на прессованных образцах.

Оптические свойства (спектры и температурные зависимости пропускания света) были измерены в ближнем ИК-диапазоне 0.1–0.54 эВ в температурном интервале 90–350 К с использованием призмного спектрометра. Для проведения оптических ис-

следований из порошков изучаемых манганитов были приготовлены оптические композиты: 3 мг порошка манганита смешивались с 300 мг порошка CsI (диэлектрик, прозрачный в ближнем ИК-диапазоне), а затем после тщательного перетирания прессовались под давлением 0.5 МПа в полупрозрачные таблетки диаметром ~ 10 мм и толщиной ~ 1 мм. Оптическое пропускание манганита рассчитывалось как $t = I/I_0$, где I и I_0 — интенсивности света, прошедшего через композит манганит/CsI и таблетку CsI без манганита, приготовленную по той же технологии. Температурные зависимости пропускания света исследуемых манганитов измерялись в режиме нагрева с предварительным охлаждением без магнитного поля; скорость изменения температуры составляла ~ 1 К/мин.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Сложные оксиды $PrBaMn_2O_6$, $NdBaMn_2O_6$, $SmBaMn_2O_6$ и $Nd_{1-x}Sm_xBaMn_2O_6$ при комнатной температуре характеризуются тетрагональной структурой $P4/mmm$. Полученные методом Ле Бейла параметры решетки для ячейки $a_p \times a_p \times 2c_p$ приведены в таблице. На рис. 1 для примера показана дифрактограмма манганита $Nd_{0.25}Sm_{0.75}BaMn_2O_6$ при комнатной температуре. На вставке показан сверхструктурный пик в области $d \approx 7.6 \text{ \AA}$, который подтверждает формирование структуры с послойным чередованием слоев с Ln ионом и с Ва.

Таблица. Кристаллическая структура, параметры элементарной ячейки и температуры структурных переходов рассматриваемых двойных манганитов $LnBaMn_2O_6$

Ln ион	$a_p, \text{ \AA}$	$c_p, \text{ \AA}$	$T_s, \text{ K}$
Pr	3.9002(1)	3.8716(1)	180–200
Nd	3.8976(1)	3.8641(1)	270–300
$Nd_{0.75}Sm_{0.25}$	3.9150(1)	3.8195(1)	325
$Nd_{0.5}Sm_{0.5}$	3.9193(1)	3.8173(1)	340
$Nd_{0.25}Sm_{0.75}$	3.9181(1)	3.8094(1)	400
Sm	3.9186(1)	3.8135(1)	380–400

Во всех рассматриваемых манганитах при охлаждении происходит структурный переход. В $PrBaMn_2O_6$ в области ~ 200 К наблюдается структурный переход с сохранением симметрии, но с уменьшением параметра c и увеличением параметра a . Этот структурный переход связывается с $d_{x^2-y^2}$ орбитальным упорядочением [7]. Подобный структурный переход наблюдается и в $NdBaMn_2O_6$

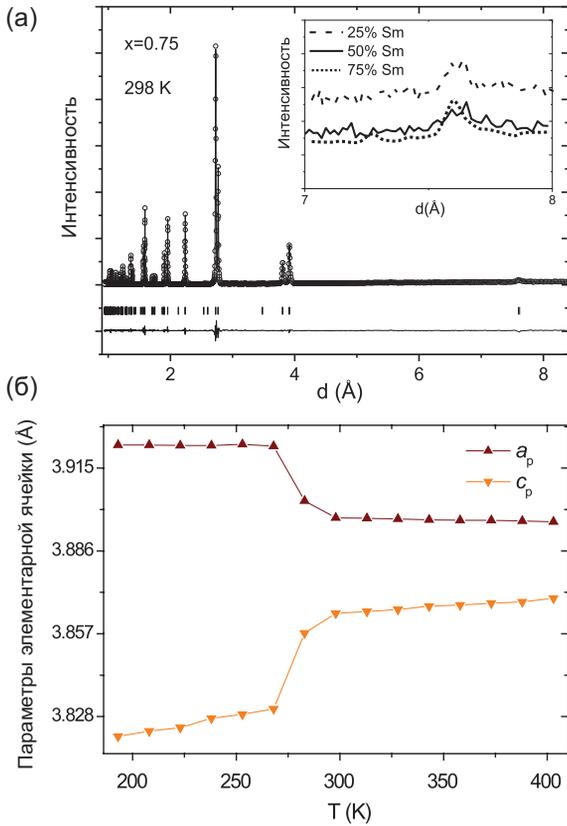


Рис. 1. а) Дифрактограмма $\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.75}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ при комнатной температуре. Кружки — экспериментальные точки, огибающая линия — расчетная кривая, вертикальные штрихи — положение дифракционных линий, линия внизу — разность. На вставке часть спектра с области сверхструктурного пика при $d \approx 7.6 \text{ \AA}$. б) Температурная зависимость параметров решетки манганита $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$

(рис.1б), но при более высоких температурах: 270–300 К.

На рис.2 показаны температурные зависимости намагниченности манганитов $\text{LnBaMn}_2\text{O}_6$ с $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x$. Видно, что температуры магнитных фазовых переходов существенно зависят от вида редкоземельного иона. Для манганита $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ при понижении температуры наблюдается переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное вблизи температуры Кюри $T_C = 305 \text{ K}$ и последующий переход в антиферромагнитное состояние вблизи температуры Нееля $T_N = 262 \text{ K}$ с широким температурным гистерезисом (рис. 2а). Близкие значения температур магнитных фазовых переходов (с разницей в 2–5 К) приводятся также авторами работ [4, 9, 10]. Ниже температуры $T = 200 \text{ K}$, которая соответствует окончанию области уменьшения намагниченности, наблюдается структурный переход при 180–200 К, обусловленный орбитальным упорядочением [7].

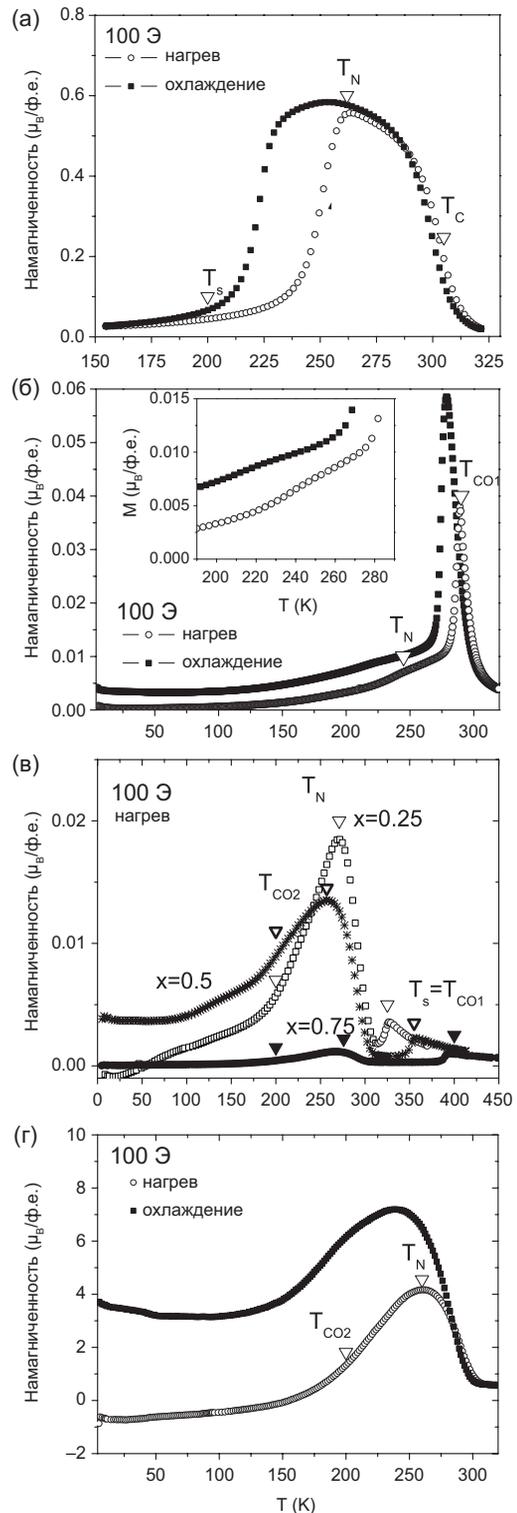


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности манганитов $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ (а), $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ (б), $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ с $x = 0.25, 0.5, 0.75$ (в) и $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ (г). Треугольниками отмечены температуры фазовых переходов

Манганит $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ демонстрирует резкий рост намагниченности при охлаждении с максимумом в области 278 К в режиме охлаждения и 288 К в режиме нагрева. В работе [5] сообщаются $T_C = 300$ К и $T_N = 275$ К, при этом зависимость $M(T)$ имеет вид узкого пика, а о существовании ферромагнитного вклада делается вывод на основании положительной парамагнитной температуры Кюри. Переход в антиферромагнитное состояние сопровождается структурным переходом, который авторами [5, 11] связывается с орбитальным упорядочением типа $d_{x^2-y^2}$. В работе [11] при подробном изучении монокристаллического $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ отмечается, что пик на температурной зависимости магнитной восприимчивости при 290 К связан с переходом металл–изолятор, а температура Нееля проявляется в виде «плеча» на этой зависимости при $T = 235$ К. На температурной зависимости намагниченности на рис. 2б также виден изгиб при 230 и 245 К в режиме охлаждения и нагрева соответственно. Анализируя полученные нами данные о температурной зависимости параметров кристаллической решетки и намагниченности и литературные данные [11, 12], мы можем сделать вывод, что пик на кривой $M(T)$ при 278–288 К связан со структурным переходом, который, как будет видно ниже, связан с переходом металл–изолятор, а особенность при 230–245 К — с появлением антиферромагнитного упорядочения.

На кривых $M(T)$ образцов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ (рис. 2б) видны два пика намагниченности. Для системы Nd–Sm в области 400–320 К (в зависимости от соотношения ионов Nd и Sm) видна слабая особенность на кривой намагниченности, которая связана с зарядовым упорядочением ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и диагональным упорядочением орбиталей типа $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$ [5, 13]. При более низких температурах (в области 220–300 К) наблюдается пик, который является довольно значительным по величине для манганитов с $\text{Nd}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$ и слабым для $\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.75}$ и связан с переходом в антиферромагнитное состояние. Значения температуры Нееля, определенные по максимуму намагниченности, равны $T_N = 271, 257, 276$ К для $\text{Nd}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$ и $\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.75}$ соответственно. В отличие от $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ в манганитах $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ при температурах ниже 200 К имеет место еще один переход, связанный с изменением зарядового/орбитального упорядочения: парное упорядочение (AABB) слоев упорядоченных диагонально орбиталей $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$, которое существует при высоких температурах, сменяется на

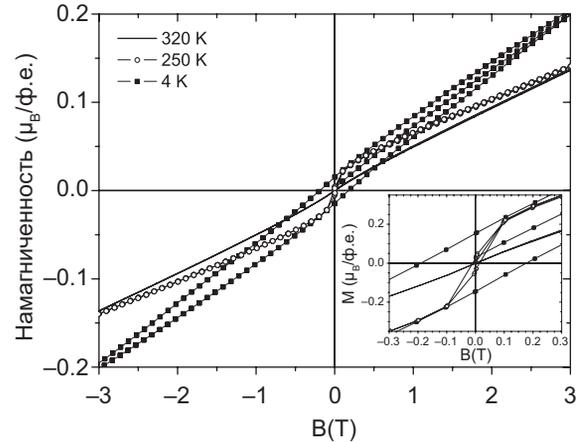


Рис. 3. Кривые намагничивания манганита $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$, измеренные при 320, 250 и 4 К. На вставке область петли гистерезиса в слабых магнитных полях

последнее упорядочение АВАВ при низких температурах [5]. Это переход происходит при $T \approx 200$ К в манганитах $\text{Nd}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$ и $\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.75}$. Отметим, что по данным работы [14] этот переход имеет температурный гистерезис шириной ~ 30 К, т.е. является переходом первого рода.

Для манганита $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ в температурных зависимостях намагниченности в области $T < 320$ К имеется две особенности при 250 К и 190–200 К, которые наиболее ярко проявляются при измерении в магнитном поле 10 кЭ. По данным работ [5, 14] в манганите с самарием $T_N = 250$ –260 К, а при 180 К происходит изменение типа орбитального упорядочения AABB – АВАВ (температура такого фазового перехода в литературе обозначена как T_{CO2}). В работе [15] приводится иной порядок фазовых переходов в монокристалле $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$: $T_{CO2} \sim 200$ К, $T_N = 175$ К. Полевые зависимости намагниченности, измеренные при 320, 250 и 4 К и показанные на рис. 3, подтверждают парамагнитное состояние при 320 К, антиферромагнитное состояние со слабым ферромагнитным вкладом при 250 К и антиферромагнитное состояние без ферромагнитного вклада при низких температурах.

Обращают на себя внимание отрицательные значения намагниченности в области низких температур для манганитов $\text{Nd}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ в случае измерения в режиме нагрева после охлаждения без магнитного поля. Такое поведение $M(T)$ может наблюдаться в слабых магнитных полях для анизотропных систем и связано с магнитной предысторией. Это объясняется сильно неравновесным состоянием оксида, магнитными и структурными нарушениями и возникающей однонаправленной обменной анизотропией. На-

личие однонаправленной обменной анизотропии подтверждается смещенной петлей гистерезиса, как это видно на вставке к рис. 3.

Для исследования фазовых переходов, происходящих в системе носителей заряда, нами были измерены температурные зависимости пропускания света в ближнем ИК-диапазоне в области, которая соответствует спектральному интервалу между краем фундаментального поглощения и началом фоновых полос [16]. В этой области в основном проявляется взаимодействие света с носителями заряда. Коэффициент поглощения α , как известно, напрямую связан с проводимостью соотношением

$$\alpha(\omega, T) = \frac{4\pi\sigma(\omega, T)}{cn(\omega, T)}, \quad (1)$$

где n — показатель преломления, c — скорость света, σ — оптическая проводимость, которая пропорциональна проводимости на постоянном токе σ_0 и в общем случае зависит от частоты ω электромагнитного излучения (характер частотной зависимости зависит от типа носителей заряда). Таким образом, при фиксированной частоте ω температурная зависимость поглощения света будет отражать изменения, происходящие в проводимости. Напомним также, что коэффициент поглощения рассчитывается из пропускания t и отражения R по формуле

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{t} \right), \quad (2)$$

где d — толщина исследуемого образца. Следовательно, зависимость $t(T)$ будет иметь особенности в тех же точках, что и температурная зависимость электросопротивления $\rho(t) = 1/\sigma_0(T)$, и при условии однородного состояния материала будет одинаковый температурный ход.

На рис. 4 показаны температурные зависимости пропускания света, измеренные в области $0.09 < E < 0.4$ эВ, нормированные на наибольшее значение. Отметим, что пропускание CsI, используемого в качестве матрицы при приготовлении композитов с исследуемыми манганитами, слабо и линейно меняется с изменением температуры. На рис. 4 также приведены значения температур магнитных и структурных фазовых переходов, определенные выше. Видно, что вблизи этих температур на зависимостях $t(T)$ наблюдаются изломы. Для манганита $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ температурный коэффициент dt/dT положителен выше температуры Нееля, но скорость изменения пропускания с изменением температуры мала. Слабый «металлический» характер пропускания с этой области согласуется с существованием ферромагнитного

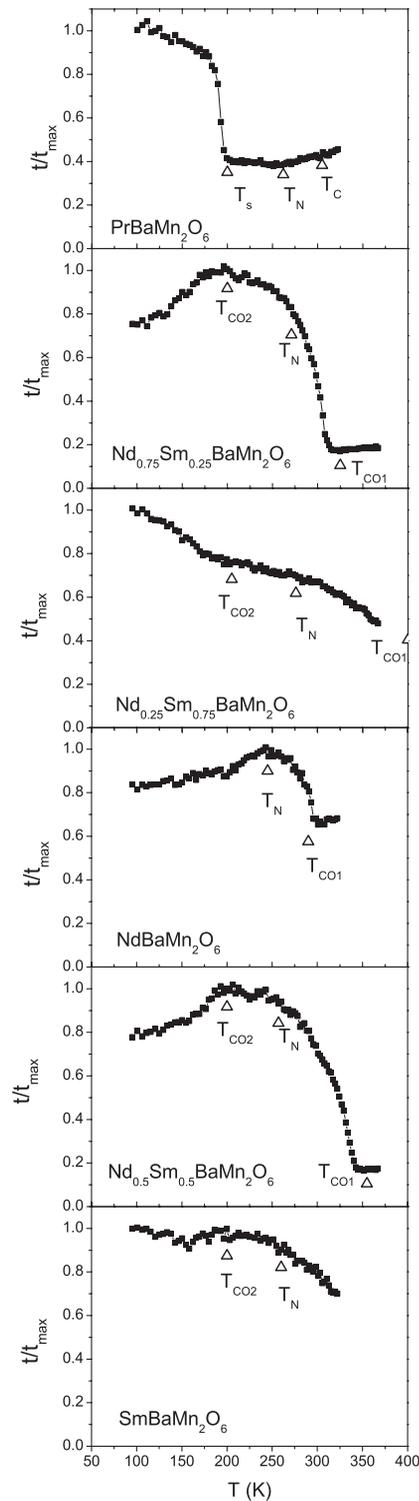


Рис. 4. Температурные зависимости пропускания, нормированного на максимальное значение, манганитов $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$, $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$, измеренные при $E = 0.15$ эВ. Светлыми треугольниками отмечены температуры фазовых переходов

упорядочения. В области $T < T_N$ коэффициент dt/dT меньше нуля, что обычно характерно для полупроводников. При этом в диапазоне ~ 180 – 200 К наблюдается наиболее резкое изменение пропускания. Напомним, что эта область температур соответствует области структурного фазового перехода.

Для манганита $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ зависимость $t(T)$ имеет иной характер. В области $T > 300$ К пропускание слабо растет при увеличении температуры, т.е. наблюдается слабый металлический ход. При $240 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$ температурный коэффициент dt/dT отрицателен, т.е. проводимость в системе имеет полупроводниковый характер в той температурной области, где начинает резко увеличиваться намагниченность. В области $T \sim 240$ К происходит смена поведения $t(T)$, и при $T < 240$ К температурная зависимость пропускания имеет металлический характер ($dt/dT > 0$). Отметим, что по литературным данным манганит $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ имеет полупроводниковый характер сопротивления во всем температурном интервале 5 – 400 К с небольшим изгибом в области T_N в случае поликристаллического образца [5]. Для монокристалла [11] при измерении сопротивления вдоль оси c характер $\rho(T)$ тоже полупроводниковый в области 100 – 290 К, а около $T = 290$ К наблюдается резкое, почти скачкообразное изменение сопротивления. При более высоких температурах $\rho(T)$ имеет слабый металлический ход. Можно предположить, что металлический характер проводимости, обнаруженный нами ниже 250 К в манганите $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$, обусловлен ферромагнитным упорядочением в плоскости ab в антиферромагнитной структуре А-типа. Для выяснения этого вопроса необходимо более детальное исследование с использованием монокристаллических образцов.

Манганиты $\text{Nd}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ имеют одинаковый характер зависимостей $t(T)$. В области перехода в состояние с зарядовым/орбитальным упорядочением (T_{CO1}) начинается сильный рост пропускания света при понижении температуры, вблизи T_N рост замедляется, а ниже T_{CO2} пропускание уменьшается. Вероятно, смена типа орбитального упорядочения с ААВВ, которое реализуется в области температур $T_{CO2} < T < T_{CO1}$, на упорядочение АВАВ, возникающее при $T < T_{CO2}$, приводит к появлению в слоях металлической проводимости, аналогично тому, как это имеет место в антиферромагнетике А-типа. Отметим, что похожий характер температурных зависимостей пропускания $\text{Nd}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и

$\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ коррелирует с тем, что зависимости $M(T)$ для двух этих манганитов близки между собой.

Температурные зависимости $t(T)$ для манганитов $\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.75}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ также имеют схожие черты. В обоих случаях наблюдается уменьшение пропускания с ростом температуры с изломами вблизи T_N и T_{CO2} , но металлический характер $t(T)$ в образце $\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.75}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ не появляется, а в $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ коэффициент dt/dT имеет маленькую величину по сравнению с рассмотренными выше манганитами. Наблюдаемый слабый металлический вклад в $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ согласуется с существованием ферромагнитного вклада по данным кривых намагничивания (рис. 3). Отметим, что в работе [15] температурные зависимости сопротивления монокристалла $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$, измеренные вдоль осей a и c в интервале 150 – 400 К, не демонстрируют перехода металл–изолятор.

Из сравнения температурных зависимостей пропускания манганитов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ можно предположить, что состав с $x = 0.75$ ближе по свойствам к $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$, чем к образцу с $x = 0.5$. Как следует из фазовой диаграммы [2, 4, 12], при переходе от Nd к Sm в ряду редкоземельных ионов, используемых в двойных манганитах, происходит смена типа антиферромагнитной структуры со структуры А-типа, для которой характерно антиферромагнитное выстраивание вдоль оси c ферромагнитно упорядоченных слоев ab , на структуру типа СЕ с зигзагообразными ферромагнитными цепочками.

В работе [17] из расчетов электронной структуры с учетом кулоновских корреляций показано, что антиферромагнитное состояние А-типа является металлическим, а СЕ-типа — изолирующим. Таким

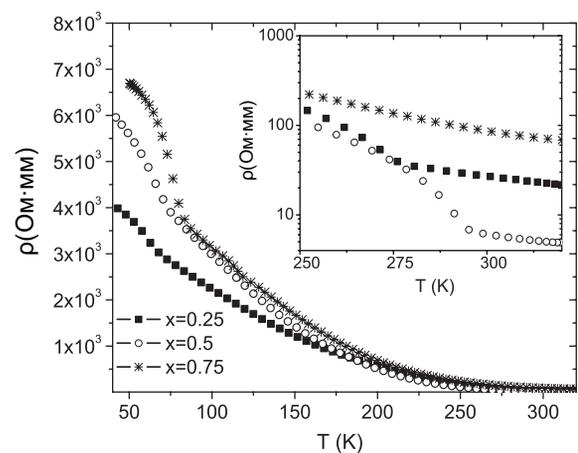


Рис. 5. Температурные зависимости сопротивления манганитов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ с $x = 0.25, 0.5, 0.75$

образом, различие в температурных зависимостях пропускания для двойных манганитов $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.75}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ может объясняться разными типами основного антиферромагнитного состояния.

Для манганитов $\text{Nd}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{BaMn}_2\text{O}_6$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.75}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ были измерены температурные зависимости сопротивления (рис. 5). Зависимости $\rho(T)$ образцов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BaMn}_2\text{O}_6$ имеют полупроводниковый характер в измеренном температурном интервале 50–320 К с изгибами в области T_{CO1} . Аналогичный вид температурных зависимостей сопротивления приводится в литературе для поликристаллов $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ [4, 18], $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ [3, 4] и $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ [3, 15]. В то же время для монокристаллов характер кривых $\rho(T)$ имеет некоторые отличия в виде более резких (на 2–2.5 порядка) изменений сопротивления в области температуры структурного перехода и орбитального упорядочения [11, 15]. Таким образом, измерение электросопротивления на поликристаллических образцах не всегда дает точную информацию о проводимости в двойных манганитах за счет усреднения по направлениям кристаллитов, а также за счет вклада межзеренных границ. Это может объяснить подобие температурных зависимостей $\rho(T)$ для поликристаллических двойных манганитов с разными редкоземельными ионами, хотя данные для монокристаллов могут отличаться. В результате температурные зависимости пропускания, которые являются чувствительными к наличию металлического типа проводимости в материалах в отдельных слоях или отдельных областях, могут различаться при похожем характере сопротивления.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ структурных, магнитных и оптических данных манганитов $L_n\text{BaMn}_2\text{O}_6$ с $L_n = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) указывает на изменение характера проводимости в двойных манганитах при фазовых переходах со структурным/орбитальным упорядочением. Отличие температурных зависимостей пропускания манганитов $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ от зависимостей остальных рассмотренных манганитов связано с различием в порядке фазовых переходов. В случае с празеодимом $T_s(T_{OO}) < T_N < T_C$, а для остальных манганитов реализуется $T_{CO2} < T_N < T_{CO1}$. Кроме того, разные характеры зависимостей $t(T)$ ниже температур структурного перехода и орбитального упорядоче-

ния (полупроводниковый для $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ и металлический для $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$, $\text{Nd}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$) связываются с разными типами орбитального упорядочения. Различие поведения $t(T)$ манганитов $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$, $\text{Nd}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_6$, с одной стороны, и $\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.75}\text{BaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$, с другой, связывается с различными видами основного антиферромагнитного состояния (А-типа и СЕ-типа соответственно). Отметим, что по данным работы [17] выигрыш энергии в пользу СЕ-антиферромагнитного изолирующего состояния по сравнению с металлическим А-антиферромагнитным незначителен и стабилизируется за счет ян-теллеровских искажений. Для изучения возможного металлического состояния в двойных манганитах при низких температурах необходимо детальное изучение монокристаллических образцов.

Благодарности. Авторы выражают благодарность С.А. Упорову (ИМЕТ УрО РАН) за выполненные магнитных измерений.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-22-00507).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, M. Hervieu et al. *Phys. Rev. B* **66**, 184424 (2002).
2. T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa et al., *J. Phys. Soc. Japan* **71**, 2843 (2002).
3. D. Akahoshi, M. Uchida, Y. Tomioka et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 177203 (2003).
4. T. Nakajima, H. Yoshizawa, and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Japan* **73**, 2283 (2004).
5. D. Akahoshi, Y. Okimoto, M. Kubota et al., *Phys. Rev. B* **70**, 064418 (2004).
6. E. V. Mostovshchikova, E. V. Sterkhov, S. V. Naumov et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **538**, 168247 (2021).
7. E. V. Sterkhov, N. M. Chitchev, E. V. Mostovshchikova et al., *J. Alloys Comp.* **892**, 162034 (2021).
8. S. G. Titova, E. V. Sterkhov, and S. A. Uporov, *J. Supercond. Novel Magn.* **33**, 1899 (2020).
9. T. Nakajima, H. Kageyama, and Y. Ueda, *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 405 (2004).
10. N. Tanikawa, H. Takada, M. Hori et al., *J. Phys. Soc. Japan* **88**, 104706 (2019).

11. S. Yamada, H. Sagayama, K. Higuchi et al., *Phys. Rev. B* **95**, 035101 (2017).
12. T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa et al., *J. Phys. Soc. Japan* **72**, 3237 (2003).
13. T. Arima, D. Akahoshi, K. Oikawa et al., *Phys. Rev. B* **66**, 140408(R) (2002).
14. H. Sagayama, S. Toyoda, K. Sugimoto et al., *Phys. Rev. B* **90**, 241113(R) (2014).
15. S. Yamada, Y. Maeda, and T. Arima, *J. Phys. Soc. Japan* **81**, 113711 (2012).
16. N. N. Loshkareva, Yu. P. Sukhorukov, E. V. Mostovshchikova et al., *JETP* **94**, 350 (2002).
17. S. V. Streltsov, R. E. Ryltsev, and N. M. Chitchev, *J. Alloys Comp.* **912**, 165150 (2022).
18. S. V. Trukhanov, L. S. Lobanovski, M. V. Bushinsky et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 6495 (2005).

ГИСТЕРЕЗИС НАМАГНИЧЕННОСТИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В МАГНИТНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ СО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ДЗЯЛОШИНСКОГО–МОРИЯ

З. В. Гареева ^{a,b*}, Н. В. Шульга ^{a**}, И. Ф. Шарафуллин ^b, Р. А. Дорошенко ^a,
А. К. Звездин ^{c,d}

^a Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики молекул и кристаллов
Уфимского научного центра Российской академии наук
450075, Уфа, Россия

^b Башкирский государственный университет
450076, Уфа, Россия

^c Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия

^d Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 21 июля 2022 г.,
после переработки 15 августа 2022 г.
Принята к публикации 16 августа 2022 г.

Проведено исследование влияния взаимодействия Дзялошинского–Мория на формирование полярных структур в наноразмерных магнитоэлектрических пленках. Исследована последовательность микромагнитных структур различной топологии при намагничивании и размагничивании пленки ограниченного размера в магнитном поле, ориентированном вдоль нормали к поверхности пленки. Показано, что с магнитными структурами связано образование полярных структур и исследованы особенности полярных состояний в зависимости от взаимодействия Дзялошинского–Мория и симметрии интерфейса.

*Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума
«Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.*

DOI: 10.31857/S004445102301008X
EDN: NNOFSJ

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы внимание исследователей привлекают топологические состояния, реализующиеся в наноструктурированных пленках, в связи с возможностями их применения в устройствах вычислительной техники и информационных технологий [1]. Необходимо отметить, что в равной мере исследуются как магнитные структуры, так и полярные состояния, представляющие собой сегнетоэлектрические структуры разной топологии, формиру-

ющиеся в магнитных системах ограниченной геометрии при наличии магнитоэлектрического взаимодействия [2].

Сочетание магнитоэлектрических и спин-орбитальных эффектов и обусловленных ими различных типов упорядочений открывают новые функциональные качества магнетиков и новые области их технологических приложений. Так, совместное использование магнитоэлектрических и спин-орбитальных эффектов в одном логическом устройстве MESO [1], предложенное компанией Intel, имеет значительные преимущества по энергоэффективности, быстродействию и объему выполняемых операций.

С фундаментальной точки зрения интерес к таким системам обусловлен преимущественно двумя

* E-mail: zukhragzv@yandex.ru

** E-mail: shulga@anrb.ru

асpekтами: 1) возможностью реализации новых топологических состояний – магнитных вихрей, антивихрей, скирмионов, меронов, скирмиониев и других сопутствующих им структур и 2) спецификой магнитоэлектрических эффектов, формированием новых топологических полярных (сегнетоэлектрических) структур.

Развитие технологий позволяет создавать различные дизайны наноструктурированных пленок на основе магнитных и мультиферроидных материалов. Наличие новых топологических структур как магнитного, так и полярного типов сказывается как на гистерезисных зависимостях намагниченности и поляризации, так и на величине магнитоэлектрического эффекта, как, например, показано в работе [3].

В связи с этим возникает необходимость поиска оптимальных условий для реализации магнитоэлектрических эффектов и интегрирования качеств мультиферроиков с топологическими свойствами материалов.

Эффективные механизмы создания топологических микромагнитных структур могут быть реализованы за счет взаимодействия Дзялошинского–Мория (ВДМ) [4]. Известно, что ВДМ реализуется в системах, в группе симметрии которых отсутствует операция пространственной инверсии, также ВДМ может быть реализовано в ультратонких пленках с благородными металлами (Co/Pt, Pt/Co/Ir, ...) в области интерфейса [5–15].

В общем случае энергия ВДМ [16] имеет вид

$$F_{DM} = D_{ij}^{(k)} L_{ij}^{(k)}, \quad (1)$$

где $D_{ij}^{(k)}$ – тензор,

$$L_{ij}^{(k)} = m_i \frac{\partial m_j}{\partial x_k} - m_j \frac{\partial m_i}{\partial x_k} \quad (2)$$

– инвариант Лифшица, $m_i = M_i/M_s$ – компоненты магнитного или антиферромагнитного вектора, x_k – координаты ($i, j, k = 1, 2, 3$). Вид тензоров $D_{ij}^{(k)}$, $L_{ij}^{(k)}$ определяется симметрией кристалла, соответственно, в зависимости от симметрии системы реализуется конкретный вид ВДМ и разновидности киральных магнитных структур, стабилизируемых этим взаимодействием.

Магнитоэлектрический эффект в несобственных мультиферроиках является одним из необычных проявлений магнитной киральности [17, 18]. В таких системах неоднородное распределение намагниченности приводит к возникновению сегнетоэлектрических свойств. В зависимости от симметрии кристалла и вида ВДМ магнитные и сегнетоэлектрические свойства будут проявляться по-разному, что

подтверждают экспериментальные исследования в этой области [2, 17].

В данной работе мы рассмотрим особенности магнитоэлектрического эффекта в наноструктурированных пленках при наличии ВДМ двух типов, которые реализуются в системах с пространственными группами симметрии C_{nv} , O и T . Мы исследуем возможные полярные структуры, возникающие в окрестности микромагнитных структур при намагничивании и перемагничивании пленок, рассмотрим зависимости результирующей поляризации от приложенного магнитного поля и определим оптимальные условия для переключения полярных состояний.

2. МОДЕЛЬ

Рассмотрим тонкую магнитную пленку ограниченного размера, будем считать, что в ней реализуется неоднородный магнитоэлектрический эффект, а за счет спин-орбитальной связи с ориентирующей подложкой в системе возникает взаимодействие Дзялошинского–Мория (рис. 1).



Рис. 1. Схематическое изображение пленки размеров $a \times a \times t$ на подложке с ВДМ

Энергия такой системы имеет вид

$$F = \iint \left[A(\partial_\mu m_\alpha)^2 + F_{me} + F_{DM} - Km_z^2 - \frac{1}{2}M_s \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}_m - M_s \mathbf{m} \cdot \mathbf{H} - \frac{\mathbf{P}^2}{2\chi_e} \right] d^2r, \quad (3)$$

где A – константа обменного взаимодействия, K – константа магнитной анизотропии, m_α – компоненты единичного вектора намагниченности $\mathbf{m} = \mathbf{M}/M_s$, $\alpha, \mu = x, y, z$; \mathbf{H}_m – поле магнитостатики, \mathbf{H} – внешнее магнитное поле, мы будем рассматривать ситуацию, когда поле \mathbf{H} ориентировано по нормали к поверхности пленки;

$$F_{me} = \gamma \mathbf{P}[\mathbf{M}(\nabla \mathbf{M}) - (\mathbf{M} \nabla) \mathbf{M}] \quad (4)$$

– магнитоэлектрическая энергия, γ – параметр неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия, F_{DM} – энергия Дзялошинского–Мория.

В этом случае электрическая поляризация системы определяется соотношением

$$\mathbf{P} = \gamma\chi_e[\mathbf{M}(\nabla\mathbf{M}) - (\mathbf{M}\nabla)\mathbf{M}]. \quad (5)$$

В настоящее время активно развиваются экспериментальные методики по реализации ВДМ, в том числе в области интерфейсов, в магнетиках вида MnSi, гетероструктурах Fe/W, Co/Pt, Ru/Co/Ru наноструктурах на основе ABO₃-перовскитов вида SrTiO₃-SrRuO₃ и др. [8–14].

Вид энергии Дзялошинского–Мория зависит от симметрии системы.

В данной работе мы рассмотрим два типичных вида систем с ВДМ, а именно, системы, симметрия которых описывается пространственной группой C_{nv} , в основном это ультратонкие магнитные пленки, выращенные на подложках с тяжелыми металлами вида Co/Pt, Co/Pd, Ru/Co/Ru и др., и системы, симметрия которых описывается пространственной группой симметрии T или O , к ним принадлежат кристаллы B20, в том числе MnSi, FeGe, пленки SrTiO₃-SrRuO₃.

Для систем симметрии C_{nv} энергия ВДМ имеет вид

$$F_{DM} = t \iint D[(m_x \frac{\partial m_z}{\partial x} - m_z \frac{\partial m_x}{\partial x}) + (m_y \frac{\partial m_z}{\partial y} - m_z \frac{\partial m_y}{\partial y})] d^2r. \quad (6)$$

Для кристаллов B20 классов симметрии T ($P23, F23, I23, P2_13, I2_13$) и O ($P432, F432, F4_132, I432, P4_232, P4_132, P4_332, I4_132$) энергия ВДМ имеет вид

$$F_{DM} = t \iint D\mathbf{m} \cdot [\nabla \times \mathbf{m}] d^2r, \quad (7)$$

где t — толщина нанозлемента.

Рассмотрим магнитную пленку размера $100 \times 100 \times 30 \text{ нм}^3$ с параметрами материала: $A = 2.9 \cdot 10^{-12} \text{ Дж/м}$, $K = 1 \cdot 10^3 \text{ Дж/м}^3$, $M_s = 36.53 \text{ кА/м}^3$, будем считать, что магнитное поле, которое также может быть индуцировано электрическим током, ориентировано по направлению нормали к поверхности пленки $\mathbf{H} = (0, 0, H)$, величина константы Дзялошинского–Мория изменяется в диапазоне $-0.5 \text{ мДж/м}^2 < D < 0.5 \text{ мДж/м}^2$.

ВДМ может приводить к стабилизации неоднородных магнитных структур разной топологии. Вид магнитной структуры зависит от симметрии системы, сочетания геометрических факторов (размеров нанозлемента), внутренних параметров системы

(A, K, M_s, D) и внешних воздействий. При изменении параметров имеют место переходы между магнитными состояниями. В соответствии с концепцией неоднородного МЭЭ в окрестности неоднородного распределения намагниченности реализуется электрическая поляризация.

Рассчитаем возможные типы микромагнитных конфигураций, возникающих в пленках с различным ВДМ, с использованием пакета OOMMF [19], размер сетки $5 \times 5 \times 3 \text{ нм}^3$ и исследуем особенности магнитоэлектрического эффекта в данных системах.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

В данном разделе приведены результаты исследования влияния ВДМ на процессы намагничивания и поляризации пленок при циклическом изменении внешнего магнитного поля. Представлены результаты расчета систем, в которых симметрия контактного слоя описывается пространственной группой T , а энергия ВДМ — соотношением (7), проводится сопоставление полученных результатов для систем симметрии C_{nv} и ВДМ вида (6).

На рис. 2а показаны примеры четырех топологических микромагнитных структур, которые реализуются в нанозлементах с размерами $a = 100 \text{ нм}$, $t = 30 \text{ нм}$ при $D = 0.6 \text{ мДж/м}^2$ в процессе его перемагничивания. Отметим, что исходным состоянием является однородное состояние ($EA+$), в котором вектор намагниченности $\mathbf{M} = (0, 0, M_s)$ однородно распределен по объему нанозлемента. В процессе размагничивания происходит серия фазовых переходов: 1) из однородного состояния $EA+$ в скирмион положительной полярности $Sk+$, в центре вихря $\mathbf{M} = (0, 0, M_s)$, 2) из $Sk+$ в однородное состояние $EA-$, $\mathbf{M} = (0, 0, M_s)$, 3) из $EA-$ в скирмион с отрицательной полярностью $Sk-$, 4) в однородное состояние $EA+$. Аналогичная ситуация наблюдается при перемагничивании нанозлемента. С образованием неоднородных магнитных состояний связано возникновение полярных сегнетоэлектрических структур, в которых вектор электрической поляризации также распределен по поверхности нанозлемента. На рис. 2б показано распределение P_z -компонент нормированной сегнетоэлектрической поляризации $\mathbf{p} = \mathbf{P}/\gamma\chi_e$, соответствующих состояниям Sk и EA . График зависимости полной поляризации от величины нормированного магнитного поля ($h = H/M_s$) показан на рис. 3.

Похожая картина реализуется в системах симметрии C_{nv} , однако в отличие от скирмионных со-

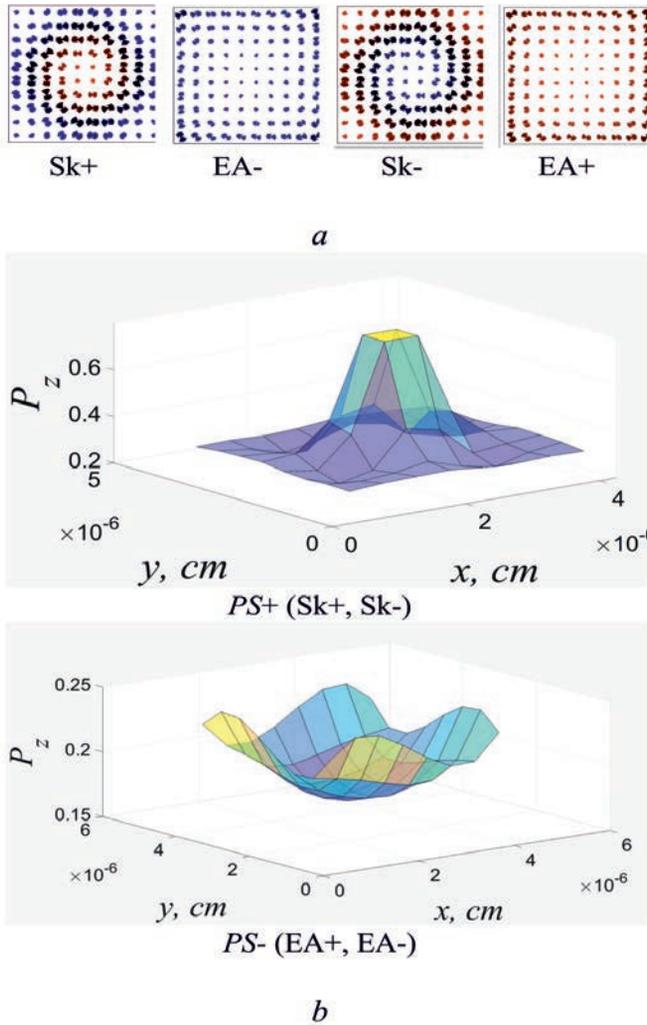


Рис. 2. а) микромагнитные состояния $(Sk+, EA-, Sk-, EA+)$, реализуемые в наноземеле при изменении магнитного поля $h = H/M_s$; б) полярные состояния $PS+$, соответствующие магнитным конфигурациям $Sk+, Sk-$, полярные состояния $PS-$, соответствующие магнитным конфигурациям $EA-, EA+$; $D = 0.6 \text{ мДж/м}^2, a = 50 \text{ нм}, t = 30 \text{ нм}$

стояний $Sk+/Sk-$ и соответствующих им однополярных состояний $PS+$ при ВДМ вида (6) промежуточными состояниями будут 180-градусные доменные границы $DW+/DW-$, соответствующие им полярные состояния будут иными — биполярными [20].

Отметим, что ВДМ может приводить к стабилизации неоднородных магнитных структур разной топологии. Вид магнитной структуры и связанной с ней сегнетоэлектрической структуры, реализующейся при наличии магнитоэлектрического взаимо-

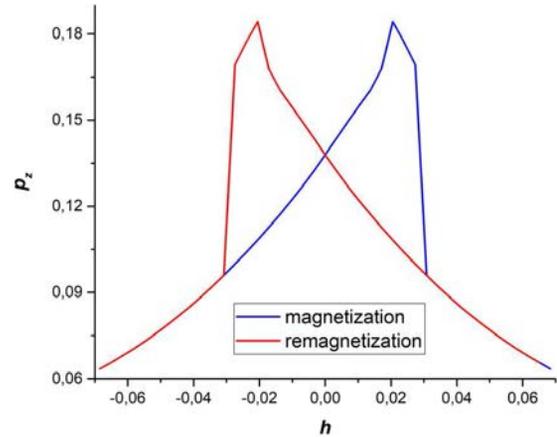


Рис. 3. График зависимости электрической поляризации $p_z = P_z/\gamma\chi_e$ от магнитного поля $h = H/M_s$, $D = 0.6 \text{ мДж/м}^2, a = 50 \text{ нм}, t = 30 \text{ нм}$

действия в системе, зависит от сочетания геометрических факторов (размеров наноземеле), внутренних параметров системы (A, K, M_s, D) и внешних воздействий.

Известно, что в монодоменной наночастице (наноземеле) в отсутствие ВДМ при наличии магнитной анизотропии вида РМА (perpendicular magnetic anisotropy) изменение размерных факторов (aspect ratio a/t) приводит к фазовым переходам из однодоменного состояния типа EA в вихревое состояние и впоследствии в состояние EP («легкая плоскость») [21]. ВДМ также может индуцировать переходы такого рода, причем тип киральных структур (магнитных вихрей или доменных границ) и связанных с ними полярных состояний зависит от симметрии системы и соответствующего вида ВДМ (соответствующий пример показан на рис. 2).

Процессы циклического намагничивания сопровождаются процессами образования доменных структур, на которые также оказывает влияние ВДМ. На рис. 4 показаны гистерезисные зависимости намагниченности и поляризации, которые реализуются в образцах с размерами $a = 100 \text{ нм}, t = 30 \text{ нм}$ при $D = 0.4 \text{ мДж/м}^2$. На кривой магнитного гистерезиса (рис. 4а) на соответствующих участках показаны реализующиеся в этом случае магнитные топологические структуры — однородное состояние, скирмион, горизонтальная доменная граница (ДГ), наклонная ДГ, крестообразная ДГ, различающихся полярностью ($EA\pm, Sk\pm, DW_h\pm, DW_t\pm, C\pm$); на рис. 4б

приведена гистерезисная зависимость полной поляризации от магнитного поля; на рис. 4с показаны киральные структуры положительной полярности; на рис. 5 приведены полярные структуры, соответствующие магнитным киральным структурам обеих полярностей, в проекции на плоскость поверхности пленки.

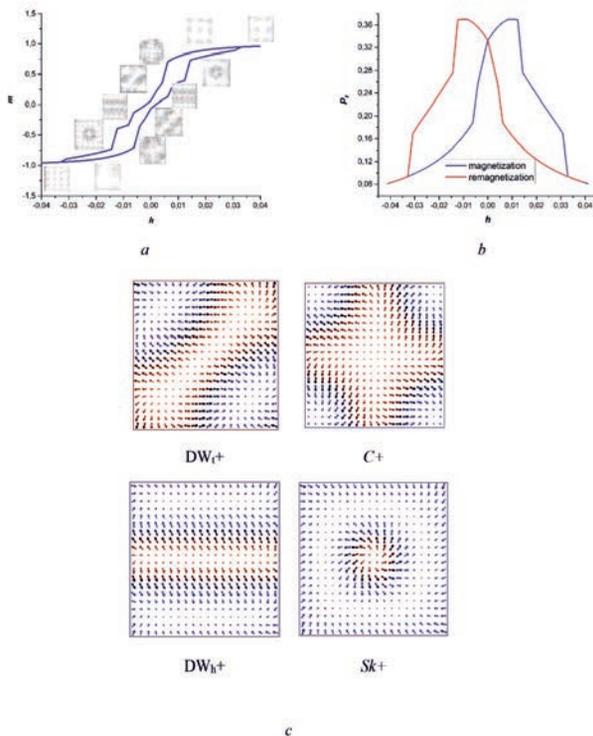


Рис. 4. а) Микромагнитные состояния ($Sk+$, $EA-$, $Sk-$, $EA+$), реализуемые в наноземеле при изменении магнитного поля; б) полярные состояния $PS+$, соответствующие магнитным конфигурациям $Sk+$, $Sk-$, полярные состояния $PS-$, соответствующие магнитным конфигурациям $EA-$, $EA+$; $D = 0.4$ мДж/м², $a = 100$ нм, $t = 30$ нм

Сравнивая с результатами, полученными для систем симметрии C_{nv} и ВДМ вида (6) [20], отметим, что в системах с T -симметрией реализуется микромагнитное состояние $DW_t\pm$ и связанное с ним полярное состояние $PS1$, которые отсутствуют в случае C_{nv} .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование магнитоэлектрических эффектов, проявляющихся в процессе намагничивания и перемагничивания наноструктурированных магнитных пленок со взаимодействием Дзялошинского–Мория. Рассчитаны гистерезис-

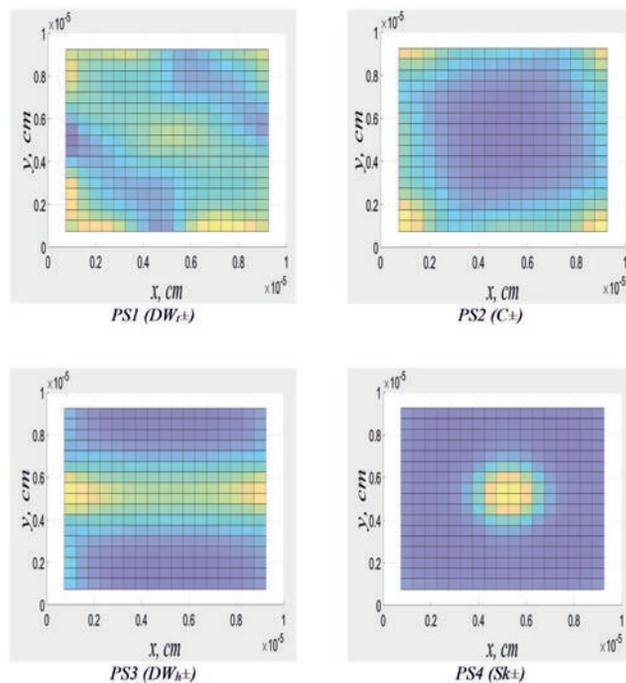


Рис. 5. График зависимости электрической поляризации $p_z = P_z/\gamma\chi_e$ от магнитного поля $h = H/M_s$, $D = 0.4$ мДж/м², $a = 100$ нм, $t = 30$ нм

ные зависимости намагниченности и электрической поляризации, возникающей в окрестности магнитных неоднородностей при изменении магнитного поля, ориентированного в направлении нормали к поверхности пленки. На основе проведенных расчетов определены условия, необходимые для реализации магнитных структур различной топологии и соответствующих им полярных структур. Построены проекционные портреты, позволяющие осуществить отображение магнитных топологических структур на сегнетоэлектрические (полярные) структуры. Проанализировано влияние ВДМ на магнитные конфигурации и полярные состояния наноструктур. Показано, что тип сегнетоэлектрических состояний (однополярных, биполярных) определяется магнитной конфигурацией, которая, в свою очередь, зависит от ВДМ и симметрии системы.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №19-52-80024), а также в рамках государственного задания по выполнению научных исследований лабораториями (приказ MN-8/1356 от 20.09.2021).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Manipatruni, D. N. Nikonov, C. C. Lin, T. A. Gosavi, H. Liu, B. Prasad, Y. L. Huang, E. Bonturim, R. Ramesh and I. A. Young, *Nature* **565**, 7737 (2019).
2. G. Tian, W. Yang, D. Chen, G. Fan, Z. Hou, M. Alexe and X. Gao, *Nat. Sci. Rev.* **6**, 684 (2019).
3. M. Y. Liu, T. L. Sun, X. L. Zhu, X. Q. Liu, H. Tian and X. M. Chen, *J. Amer. Cer. Soc.* **104**, 6393 (2021).
4. A. Fert, N. Reyren and V. Cros, *Nat. Rev. Mater.* **2**, 7 (2017).
5. L. Caretta, E. Rosenberg, F. Buttner, T. Fakhrol, P. Gargiani, M. Valvidares, Z. Chen, P. Reddy, D. A. Muller and C. Ross, *Nat. Commun.* **11**, 1 (2020).
6. S. Rohart and A. Thiaville, *Phys. Rev. B* **88**, 184422 (2013).
7. C. O. Avci, E. Rosenberg, L. Caretta, F. Buttner, M. Mann, C. Marcus, D. Bono, C. A. Ross and G. Beach, *Nat. Nanotech.* **14**, 561 (2019).
8. D. H. Kim, M. Haruta, H. W. Ko, G. Go, H. J. Park, T. Nishimura, D. Y. Kim, T. Okuno and Y. Hirata, *Nat. Mater.* **18**, 685 (2019).
9. M. Heide, G. Bihlmayer, S. Blügel, *Phys. Rev. B* **78**, 140403 (2008).
10. A. Soumyanarayanan, N. Reyren, A. Fert and C. Panagopoulos, *Nature* **539**, 509 (2016).
11. A. Samardak, A. Kolesnikov, M. Steblyi, L. Chebotkevich, A. Sadovnikov, S. Nikitov, A. Talapatra, J. Mohanty and A. Ognev, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 19 (2018).
12. L. Wang, Q. Feng, Y. Kim, et al., *Nat. Mater.* **17**, 1087 (2018).
13. J. Lu, L. Si, Q. Zhang, C. Tian, et al., *Adv. Mater.* **33**, 2102525 (2021).
14. S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii and P. Böni, *Science* **323**, 915 (2009).
15. O. Cortes, M. Beg and V. Nehruji, *New J. Phys.* **20**, 113015 (2018).
16. I. Dzyaloshinsky, *N. J. Phys. Chem. Sol.* **4**, 241 (1958).
17. А. К. Звездин, А. П. Пятаков, *УФН* **179**, 897 (2009).
18. M. Mostovoy, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 067601 (2006).
19. M. J. Donahue, US Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, (1999).
20. Z. V. Gareeva, N. V. Shulga and R. A. Doroshenko, *Europ. Phys. J. Plus* **137**, 454 (2022).
21. K. L. Meltov and K. Y. Guslienko, *J. Magn. Magn. Mater.* **242**, 1015 (2002).

УПРАВЛЯЕМАЯ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ СПИН-ВОЛНОВАЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ В НЕРЕГУЛЯРНОЙ МАГНОННОЙ СТРУКТУРЕ

*А. А. Грачев**, *А. В. Садовников*

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского,
Лаборатория "Магнитные Метаматериалы"
410012, Саратов, Россия*

Поступила в редакцию 21 июля 2022 г.,
после переработки 10 августа 2022 г.
Принята к публикации 10 августа 2022 г.

С помощью экспериментальных и численных исследований показано управляемое лазерным излучением распространение и взаимодействие спиновых волн в нерегулярной магнитной структуре в геометрии интерферометра Маха–Цендера. Показано, что использование лазерного излучения путём нагрева одного из плеч интерферометра приводит к управляемой интерференции спин-волнового сигнала в выходной секции. Была экспериментально измерена величина нагрева плёнки железо-иттриевого граната при воздействии лазерного нагрева. С помощью микромагнитного моделирования продемонстрирована эволюция спин-волновой интерференционной картины при воздействии лазерного нагрева одного из плеч интерферометра. Полученные результаты обеспечивают простое решение для создания перестраиваемых спин-волновых интерферометров для парадигмы магнонной логики.

*Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума
«Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.*

DOI: 10.31857/S0044451023010091
EDN: NNSADT

1. ВВЕДЕНИЕ

Использование передачи магнитного момента или спина электрона вместо переноса заряда открывает новые возможности для построения элементной базы устройств для передачи и хранения информации с использованием коллективного прецессионного движения упорядоченных магнитных моментов — спиновых волн (СВ) или магнонов [1, 2], распространяющихся с длинами волн от микрометра до десятков нанометров в гигагерцевом и терагерцевом диапазонах частот [3]. Перспективным и открытым научным направлением указывается исследование СВ в качестве переносчиков информации для логических устройств следующего поколения [4, 5]. СВ-устройства, работая в диапазоне частот от единиц ГГц до 10 ТГц, имеют длину спиновой

волны на четыре-пять порядков меньшую, чем радиоволны аналогичной частоты, т.е. обладают хорошей интеграцией с современными микро- и наноразмерными электронными устройствами и схемами, в том числе и с 3D-архитектурой ультрабольших интегральных схем [6]. С точки зрения развития физических основ телекоммуникационных технологий нового поколения важной задачей является развитие методов управления спектрами магнонов [2], являющихся носителями информационных сигналов в микро- и наноструктурах на основе магнитных материалов [1].

В настоящее время магнитным материалом с наименьшими потерями является железо-иттриевый гранат (ЖИГ) [7]. Во многом это связано с очень малыми значениями ширины линии ферромагнитного резонанса (ФМР) и параметра затухания Гильберта [8]. Эксперименты по возбуждению и распространению спиновых волн в магнитных пленках ранее были ограничены только структурами на основе ферромагнитных металлов. Между тем, использование высококачественных пленок гранатов (напри-

* E-mail: Andrew.A.Grachev@gmail.com

мер, ЖИГ с составом $Y_3Fe_5O_{12}$) для таких задач оказалось более перспективным. На основе ЖИГ реализуются тонкопленочные волноводы с малыми потерями на распространение и резонаторы СВ с высокой добротностью в СВЧ-диапазоне радиоволн [9–12]. При этом ЖИГ является одним из наиболее перспективных материалов также ввиду возможности масштабирования вплоть до нескольких нанометров и малых энергозатрат для возбуждения спиновых волн [13–16]. Это открывает широкие возможности использования таких структур при создании энергонезависимой памяти, спиновых транзисторов, спиновой логики, датчиков магнитных полей и управляемых СВЧ-устройств на принципах диэлектрической магноники [1, 2, 5].

Локальное облучение поверхности магнитной пленки приводит к изменению эффективной намагниченности в области лазерного пятна, что, в свою очередь, приводит к формированию потенциальной ямы для собственных спин-волновых мод, которые квантуются по ширине ямы и могут распространяться в созданном потенциале [17, 18]. Идея использования лазерного излучения для фототермической модуляции частоты ферромагнитного резонанса магнитных пленок была предложена [19] задолго до появления работ, направленных на исследование динамики спиновых волн в нерегулярных структурах [20, 21]. В работах [22, 23] было показано, как можно создавать неоднородное распределение намагниченности в пленке ЖИГ, с помощью которого оказывается возможным управлять величиной и направлением групповой скорости, а также создавать запрещенные зоны в спектре спиновых волн, распространяющихся в магнитной пленке. Исследование влияния лазерного излучения на величину связи спиновых волн, распространяющихся в решетках магнитных микро- и наноразмерных волноводов, являются перспективными для разработки перестраиваемых устройств генерации, маршрутизации и управления свойствами магнанных состояний.

В данной работе с помощью экспериментальных и численных исследований показано управляемое лазерным излучением распространение и взаимодействие спиновых волн в нерегулярной магнитной структуре в геометрии интерферометра Маха–Цендера. Показано, что использование лазерного излучения путём нагрева одного из плеч интерферометра приводит к управляемой интерференции спин-волнового сигнала в выходной секции. Была проведена оценка влияния лазерного нагрева на поверхности пленки ЖИГ. Микромагнитное моделирование

позволило объяснить эволюцию спин-волновой интерференционной картины при воздействии лазерного нагрева одного из плеч интерферометра. Полученные результаты обеспечивают простое решение для создания перестраиваемых спин-волновых интерферометров для парадигмы магнонной логики.

2. ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Схема исследуемой структуры показана на рис. 1а. Рассматриваемая структура представляет собой нерегулярный ферритовый микроволновод в геометрии интерферометра Маха–Цендера. С помощью метода лазерного скрайбирования интерферометр был изготовлен из монокристаллической ферритовой пленки ЖИГ толщиной $t = 10$ мкм с намагниченностью насыщения $M_0 = 139$ Гс. Плёнка ЖИГ была выращена методом жидкофазной эпитаксии на подложке из гадолиний-галлиевого граната (ГГГ) толщиной 500 мкм. Ширина интерферометра во входной и выходной секциях составляет $w_1 = 500$ мкм. Ширина центральной части интерферометра составляет $w_2 = 1.5$ мм. Для создания плеч интерферометра было сформировано эллипсоидальное отверстие в центре ЖИГ-волновода путем лазерной абляции с пространственным разрешением для вытравливания ЖИГ-слоя. Длина большой оси эллипса составляет 1 мм, а малой оси — 500 мкм. Общая длина интерферометра составляет 5 мм. Нагрев одного из плеч интерферометра будет осуществляться с помощью одночастотного Nd-лазера YVO4 Excelsior 532-200-CDRH с мощностью 200 мВт.

При экспериментальном исследовании возбуждение СВ будет осуществляться с помощью 50-омной микрополосковой линии передачи с микроволновым преобразователем шириной 30 мкм и длиной 2 мм. Выходной преобразователь будет находиться на расстоянии 4 мм от входного преобразователя. Структура была помещена в однородное статическое магнитное поле $H_0 = 1200$ Э, направленное вдоль оси x для эффективного возбуждения поверхностных магнитостатических волн (ПМСВ).

С помощью радиофизических измерений на основе векторного анализатора цепей Agilent Technologies PNA Network Analyzer E8362C (10 МГц–20 ГГц) были измерены амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) коэффициента прохождения (S_{21}) ПМСВ для рассмотренной структуры. Сплошная синяя кривая на рис. 1с показывает измерен-

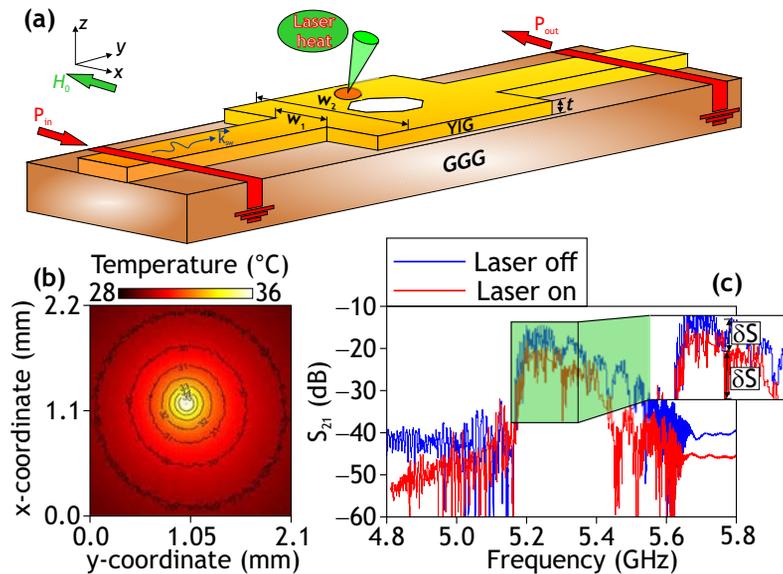


Рис. 1. *a)* Схема рассматриваемого интерферометра. *b)* Пространственная карта распределения температуры на поверхности плёнки ЖИГ. *c)* АЧХ коэффициента прохождения (S_{21}) поверхностных магнитостатических волн, распространяющихся в интерферометре, измеренных с помощью векторного анализатора цепей, в случае отсутствия лазерного нагрева (синяя сплошная кривая) и в случае воздействия лазерного нагрева на верхнее плечо интерферометра (красная сплошная кривая)

ную АЧХ для ПМСВ в случае отсутствия лазерного нагрева верхнего плеча интерферометра. Спиновые волны, генерируемые с входной секции, разделяются в центральной части интерферометра, а далее два спин-волновых пучка интерферируют друг с другом уже в области выходной секции. В зависимости от характера интерференции (конструктивная или деструктивная) мы получаем соответственно прохождение или непрохождение спин-волнового сигнала в выходной секции. Видно, что на характеристике присутствуют провалы мощности порядка 10 дБ. Данные провалы соответствуют непрохождению спин-волнового сигнала, соответствующему деструктивной интерференции СВ в выходной области. При воздействии лазерного нагрева на верхнее плечо интерферометра происходит трансформация АЧХ (см. сплошную красную кривую на рис. 1*c*). Было проведено экспериментальное измерение величины нагрева плёнки ЖИГ при помощи оптического тепловизора. На рис. 1*b* приведена пространственная карта распределения температуры на поверхности плёнки ЖИГ, демонстрирующее увеличение температуры на величину 8 °С при непрерывном нагреве поверхности ферритовой плёнки. При этом локальное увеличение температуры на поверхности плёнки ЖИГ приводит к уменьшению в этой области величины намагниченности насыщения. Таким образом, использование локального нагрева пленки

ЖИГ приводит к трансформации величины намагниченности насыщения, за которой следует изменение спин-волновой дисперсии в плечах интерферометра.

3. ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Для подтверждения экспериментально наблюдаемой трансформации передаточных характеристик спин-волнового сигнала путем локального нагрева ЖИГ волновода было проведено численное моделирование на основе решения уравнения Ландау – Лифшица – Гильберта [24, 25]:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = \gamma [\mathbf{H}_{eff} \times \mathbf{M}] + \frac{\alpha}{M_0} [\mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}], \quad (1)$$

где \mathbf{M} – вектор намагниченности, $M_0 = 139$ Гс – намагниченность насыщения плёнки ЖИГ, $\alpha = 10^{-5}$ – феноменологически введенный Гильбертом параметр затухания,

$$\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{demag} + \mathbf{H}_{ex} + \mathbf{H}_a$$

– эффективное магнитное поле, \mathbf{H}_0 – внешнее магнитное поле, \mathbf{H}_{demag} – поле размагничивания, \mathbf{H}_{ex} – обменное поле, \mathbf{H}_a – поле анизотропии, $\gamma = 2.8$ МГц/Э – гиромангнитное отношение в плёнке ЖИГ. Для уменьшения отражений сигнала от границ расчетной области в численном моделировании были введены регионы ($0 < x < 0.3$ мм и

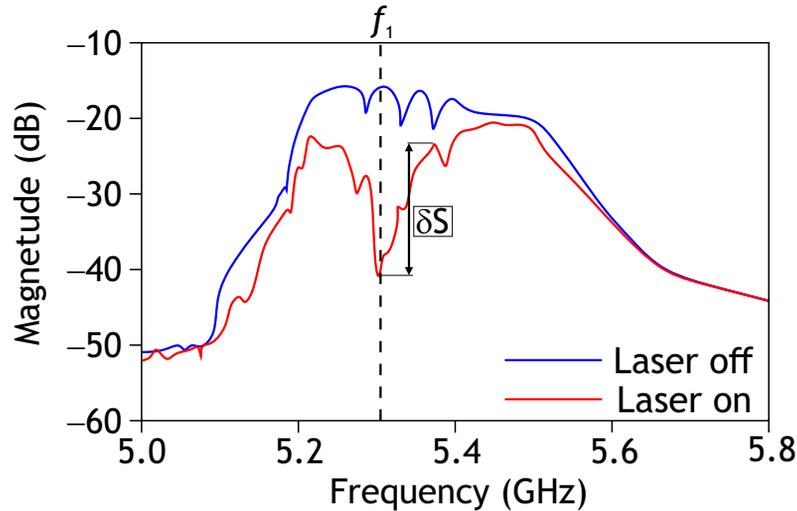


Рис. 2. Частотные зависимости спектральной плотности мощности для интерферометра в случае отсутствия лазерного нагрева (синяя сплошная кривая) и в случае воздействия лазерного нагрева на верхнее плечо интерферометра (красная сплошная кривая)

$4.7 < x < 5.0$ мм) с уменьшающимися в геометрической прогрессии параметром затухания α .

Для учета влияния локального лазерного нагрева при температуре T в моделирование была введена область с уменьшенной намагниченностью насыщения M_{0r} . В данном случае используется предположение о линейной зависимости уменьшения намагниченности насыщения с ростом значения T , так как диапазон изменения температуры превышал значение $T_{RT} + 8^\circ\text{C}$, что значительно ниже температуры Кюри $T_K = 285.85^\circ\text{C}$ для ЖИГ, где $T_{RT} = 27^\circ\text{C}$ — комнатная температура. Таким образом, изменение температуры приводит к изменению намагниченности насыщения в соответствии с линейной зависимостью намагниченности от температуры [7]:

$$M_{0r}(x, y) \approx M_0 - \beta [T(x, y) - T_{RT}],$$

где $\beta = 313$ А/кмоль. Диаметр лазерного пятна в численном моделировании брался равным 350 мкм. При этом в область изменения намагниченности насыщения бралась в виде распределения гауссова пучка, что позволяет моделировать ситуацию неоднородного распределения по пространству. Нагрев вдоль глубины материала считался однородным.

Был проведен расчет спектральной плотности мощности выходного сигнала $P(f)$ вдоль оси x в сечении $y = 4$ мм, соответствующей области выходной антенны обозначенной P_{out} на рис. 1а. Для этого входной сигнал задавался в виде $h_z(t) = h_0 \sin(2\pi f_c t)$, центральная частота $f_c = 7$ ГГц, $h_0 = 0.1$ Э. Затем значение динамической намагниченности $m_z(x, y, t)$ в области выходной секции P_{out} записывалось с шагом

$\Delta t = 75$ фс в течение времени $T = 500$ нс. В результате этого оказывалось возможным с помощью двойного преобразования Фурье построить частотную зависимость динамической намагниченности на выходе $P_{out}(f)$ рассматриваемого интерферометра. На рис. 2 показано распределение спектральной плотности мощности в выходной секции интерферометра, соответствующее прохождению спиновых волн в случае отсутствия лазерного нагрева (сплошная синяя кривая) и в случае лазерного нагрева (сплошная красная кривая) верхнего плеча интерферометра. Как и в случае экспериментального исследования, воздействие лазерного нагрева на одно из плеч интерферометра приводит к трансформации АЧХ, а также увеличению глубины δS провала мощности, соответствующему деструктивной интерференции СВ.

Стоит отметить, что локальное воздействие лазерного нагрева на плечо интерферометра приводит к трансформации пространственного распределения амплитуды и фазы СВ. На рис. 3а, д показано распределение интенсивности СВ $I(x, y) = m_y^2 + m_z^2$ в случае возбуждения ПМСВ при $f_1 = 5.305$ ГГц. Такая конфигурация магнонной структуры позволяет реализовать логическую функцию "НЕ". В случае отсутствия лазерного нагрева, представляющего логический вход, два разделённых пучка СВ конструктивно интерферируют друг с другом из-за отсутствия разницы в фазе (см. рис. 3а) и амплитуде (см. рис. 3с) между ними, представляя собой логическую "1" на выходе. При воздействии локального лазерного нагрева на верхнее плечо интерферометра, расщепленные СВ деструктивно интерферируют

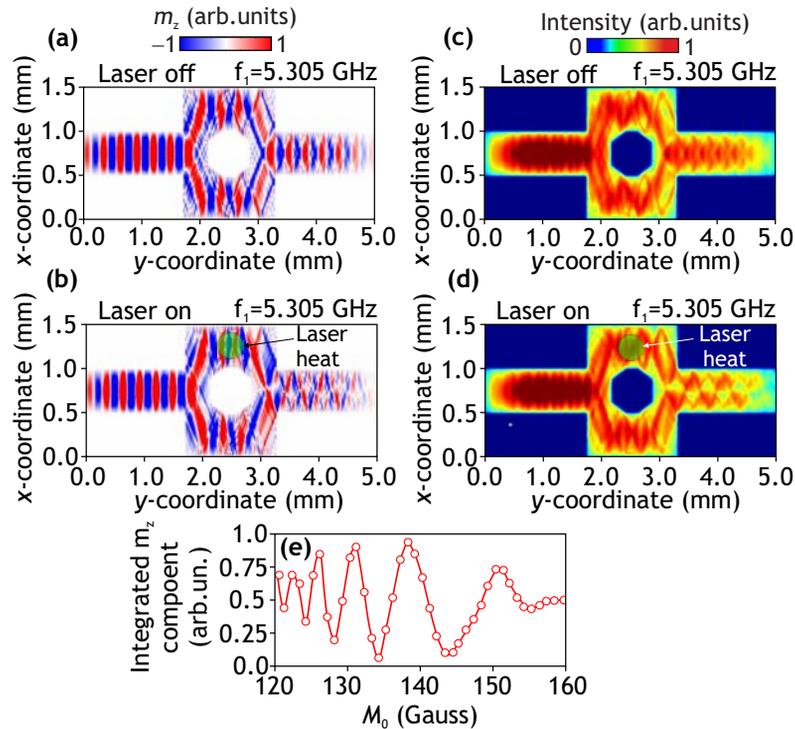


Рис. 3. Пространственные карты m_z -компоненты динамической намагниченности (a, b) и интенсивности (c, d) спиновых волн в случае отсутствия лазерного нагрева (a, c) и в случае воздействия лазерного нагрева на верхнее плечо интерферометра (b, d). e) Интегральное значение m_z -компоненты динамической намагниченности в выходной секции как функция изменения намагниченности насыщения в верхнем плече интерферометра

в выходной секции, поскольку после прохождения в верхнем и нижнем плечах они становятся в противофазе друг с другом, что означает логический "0" на выходе (см. рис. 3 b, d). Для демонстрации эффективного управления спин-волновыми характеристиками с помощью лазерного излучения построен график интегрального значения m_z -компоненты динамической намагниченности в выходном сечении (в поперечном сечении $y = 4$ мм) как функцию намагниченности насыщения, изменяемого в верхнем плече интерферометра на фиксированной частоте $f_1 = 5.305$ ГГц. В результате фазовый сдвиг $\Delta\Phi(M_0)$, накопленный во время раздельного распространения СВ между верхним и нижним плечами, имеет вид

$$\Delta\Phi(M_0) = \int k_{top}(l) - k_{bot}(l) dl,$$

где $k_{top}(l)$ и $k_{bot}(l)$ — дисперсия СВ в верхнем и нижнем плечах интерферометра. Значение $\Delta\Phi(M_0)$ управляется при изменении намагниченности насыщения в области, имитирующей нагрев лазерным излучением в верхнем плече, как видно на рис. 3 e. Воздействие локального нагрева приводит к уменьшению величины фазы и амплитуды в выходной секции интерферометра периодическим об-

разом. Таким образом, можно обеспечить управляемое лазерным излучением переключение амплитуды и фазы СВ. Подобный тип управления интенсивностью и фазой волнового сигнала свидетельствует о возможности использования предложенного многоканального устройства как базового элемента систем обработки сигналов на принципах магنونной логики [26–28], таких как магنونные логические ячейки на основе элементов нечеткой логики (fuzzy logic), нейроморфные системы мультиплексирования и демultipлексирования [29], пространственно-частотные делители и ответвители информационных сигналов в СВЧ- и терагерцевом диапазонах длин волн.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально продемонстрировано управление спектром дипольных спиновых волн, распространяющихся в нерегулярной магنونной структуре в геометрии интерферометра Маха–Цендера. С помощью радиофизических измерений показано управление передаточными характеристиками спиновых волн при локальном воздействии на область в ЖИГ-волноводе. Была

проведена оценка влияния нагрева на поверхности пленки ЖИГ. Показано, что использование лазерного излучения путём нагрева одного из плеч интерферометра приводит к управляемой интерференции спин-волнового сигнала в выходной секции. С помощью микромагнитного моделирования показано управление амплитудой и фазой спиновых волн посредством лазерного нагрева. С прикладной точки зрения, рассмотренная структура найдёт применение в создании класса устройств обработки информации, таких как системы демультимплексирования с частотно-пространственной селективностью, направленные ответвители, делители и фильтры СВЧ-сигнала.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-79-10191).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Barman, G. Gubbiotti, S. Ladak et al., *J. Phys. Condensed Matter* **33**, 413001 (2021).
2. С. А. Никитов, А. Р. Сафин, Д. В. Калябин и др., *УФН* **190**, 1009 (2020).
3. V. V. Kruglyak, S. O. Demokritov, and D. Grundler, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 264001 (2010).
4. G. Csaba, Á Papp, and W. Porod, *Phys. Lett. A* **381**, 1471 (2017).
5. A. Chumak, P. Kabos, M. Wu et al., *IEEE Transactions on Magnetics* **58**, 0800172 (2022).
6. G. Gubbiotti, *Three-dimensional magnonics: layered, micro-and nanostructures*, CRC Press (2019).
7. A. Prabhakar and D. D. Stancil, *Spin waves: Theory and applications*, Springer (2009).
8. А. Г. Гуревич, Г. А. Мелков, *Магнитные колебания и волны*, Физматлит, Москва (1994).
9. Q. Wang, M. Kewenig, M. Schneider et al., *Nature Electronics* **3**, 765 (2020).
10. X. Wang, H. Zhang, and X. Wang, *Phys. Rev. Appl.* **9**, 024029 (2018).
11. Q. Wang, A. V. Chumak, and P. Pirro, *Nature Commun.* **12**, 2636 (2021).
12. A. V. Sadovnikov, C. S. Davies, S. V. Grishin et al., *Appl. Phys. Lett.* **106**, 192406 (2015).
13. H. Qin, R. B. Holländer, L. Flajšman et al., *Nature Commun.* **12**, 2293 (2021).
14. U. Chaudhuri, N. Singh, R. Mahendiran et al., *Nanoscale* **14**, 12022 (2022).
15. Á Papp, W. Porod, and G. Csaba, *Nature Commun.* **12**, 6422 (2021).
16. C. Holzmann, A. Ullrich, O.-T. Ciubotariu et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **5**, 1023 (2022).
17. S. Rezende, R. Rodríguez-Suárez, J. L. Ortiz et al., *Phys. Rev. B*, **89**, 134406 (2014).
18. M. Schreier, A. Kamra, M. Weiler et al., *Phys. Rev. B*, **88**, 094410 (2013).
19. D. Hoppstädter and U. Netzelmann, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 499 (1994).
20. S. O. Demokritov, B. Hillebrands, and A. N. Slavin, *Appl. Phys. Lett.* **348**, 441 (2001).
21. A. V. Sadovnikov, E. N. Beginin, S. E. Sheshukova et al., *Phys. Rev. B* **99**, 054424 (2019).
22. M. Vogel, A. V. Chumak, E. H. Waller et al., *Nature Phys.* **11**, 487 (2015).
23. O. Dzyapko, I. Borisenko, V. Demidov et al., *Appl. Phys. Lett.* **109**, 232407 (2016).
24. L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Phys. Zs. Sowjet.* **8**, 153 (1935).
25. T. L. Gilbert, *Phys. Rev.* **100**, 1243 (1955).
26. M. Sharad, D. Fan, and K. Roy, *J. Appl. Phys.* **114**, 234906 (2013).
27. M. Romera, P. Talatchian, S. Tsunegi et al., *Nature* **563**, 230 (2018).
28. D. Vodenicarevic, N. Locatelli, F. A. Araujo et al., *Sci. Rep.* **7**, 44772 (2017).
29. T. Brächer and P. Pirro, *J. Appl. Phys.* **124**, 152119 (2018).

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛОСКИХ НЕОДНОРОДНЫХ СТРУКТУР В НАНОРАЗМЕРНЫХ МАГНИТНЫХ ПЛЕНКАХ

*Е. Б. Магадеев**, *Р. М. Вахитов*, *Р. Р. Канбеков*

*Башкирский государственный университет,
450076, Уфа, Россия*

Поступила в редакцию 21 июля 2022 г.,
после переработки 12 августа 2022 г.
Принята к публикации 16 августа 2022 г.

Исследуются условия устойчивости вихреподобных неоднородностей в перфорированных ферромагнитных пленках с сильной одноосной анизотропией типа «легкая плоскость». Показано, что нетривиальные магнитные структуры, характеризующиеся отсутствием выхода вектора намагниченности из плоскости пленки, могут наблюдаться при абсолютных величинах константы анизотропии, превышающих некоторое пороговое значение. Развита возможные способы (аналитический, численный, эмпирический) вычисления данного порогового значения. Получены универсальные оценки минимально допустимой величины константы анизотропии в ряде важнейших случаев. Исследованы допустимые сценарии потери устойчивости магнитной структуры при изменении материальных параметров пленки.

*Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума
«Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.*

DOI: 10.31857/S0044451023010108
EDN: NNVGV

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в результате бурного развития элементной базы цифровых технологий появились реальные предпосылки для создания вычислительных устройств нового поколения, в которых магнитная память и системы обработки информации будут функционировать на единой основе. Считается, что одним из перспективных типов носителей информации в таких устройствах могут являться вихреподобные магнитные неоднородности (магнитные вихри, скирмионы, цилиндрические магнитные домены [1–3]; классификация таких структур дана в обзоре [4]), возникающие в некоторых классах магнитных пленок. Однако при этом существует ряд ограничений, накладываемых на устойчивость указанных микромагнитных структур в рассматриваемых материалах [5–7], что делает их использование проблематичным. В результате возник

спрос на альтернативные способы записи и обработки информации. Так, в работе [8] был предложен новый вид нанообъектов вихревого типа, которые характеризуются особенно простой текстурой и понятными механизмами формирования, что делает их крайне привлекательными для использования на практике. Эти вихреподобные неоднородности локализуются на парных отверстиях цилиндрической формы (антидоты [6, 9]) в перфорированных магнитных пленках при условии, что вектор намагниченности не может выходить из плоскости пленки (магнитные структуры такого типа в дальнейшем будем называть плоскими). Выполнение данного условия обеспечивается наличием сильной одноосной анизотропии типа «легкая плоскость», благодаря чему неплатные структуры наверняка становятся энергетически невыгодными. Поскольку создание такого магнитного материала может представлять собой нетривиальную техническую задачу, требования к его параметрам должны быть полностью конкретизированы. В данной работе мы развиваем инструментарий для вычисления предельных значений константы анизотропии, при которых

* E-mail: magadeev@gmail.com

плоские структуры становятся устойчивыми, а также применяем излагаемые подходы к ряду практически важных случаев. Следует отметить, что данная проблема в отношении вихреподобных структур является актуальной и рассматривалась на качественном уровне, например, в работе [9].

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим ферромагнитную пленку, характеризующуюся параметром обменного взаимодействия A и постоянной малой толщиной h (в остальной геометрии образца может быть произвольной благодаря, например, наличию перфораций). Тогда с учетом одноосной анизотропии типа «легкая плоскость» полная энергия магнетика может быть записана в следующем виде [10]:

$$E = \int \{A[(\nabla\alpha)^2 + \cos^2\alpha(\nabla\theta)^2] + K\sin^2\alpha\}hdS, \quad (1)$$

где интегрирование ведется по всей площади образца, K — абсолютная величина константы анизотропии, α — полярный угол, характеризующий выход вектора намагниченности из плоскости пленки, а θ — азимутальный угол, определяющий ориентацию проекции вектора намагниченности на эту плоскость. Влиянием размагничивающих полей мы здесь пренебрегаем [8].

Ясно, что при $K \rightarrow \infty$ требование минимальности энергии (1) приводит к $\alpha \equiv 0$, что соответствует образованию плоской структуры. При этом

$$E = E_0 = \int A(\nabla\theta)^2hdS, \quad (2)$$

а значит, распределение намагниченности может быть найдено из уравнения Эйлера–Лагранжа для функционала (2). Несложно видеть, что оно представляет собой уравнение Лапласа с граничным условием, заключающимся в отсутствии нормальной составляющей градиента θ на всех границах области, занимаемой образцом:

$$\Delta\theta = 0, \quad \frac{\partial\theta}{\partial n}\Big|_{\Gamma} = 0. \quad (3)$$

В [8] показано, что при наличии топологических особенностей пленки (антидотов) уравнение (3) имеет нетривиальные решения, которые отвечают привлекательным с практической точки зрения неоднородным структурам.

С другой стороны, при $K = 0$ энергию (1), отвечающую какому-либо неоднородному распределению намагниченности с $\alpha \equiv 0$, можно монотонно

уменьшить до нулевого значения, непрерывно изменяя α от 0 до $\pi/2$ одновременно во всех точках пленки. Конечное распределение намагниченности при этом окажется однородным с $\alpha = \pi/2$, и далее оно может быть переведено в однородное состояние с $\alpha = 0$ без изменения энергии. Очевидно, что близкие к этому сценарию непрерывные преобразования, в ходе которых энергия (1) монотонно уменьшается до своего абсолютного минимума $E = 0$, существуют и для малых значений K , отличных от нуля. Следовательно, при небольших величинах константы анизотропии любые плоские неоднородные структуры будут спонтанно перестраиваться в однородное состояние путем выхода вектора намагниченности из плоскости пленки с его последующим возвратом обратно в плоскость.

Таким образом, соотношения (3) и $\alpha \equiv 0$, формально отвечающие условиям экстремума функционала (1), не всегда задают его минимум: при больших значениях K минимальность действительно гарантируется, однако при малых значениях K минимуму соответствует только тривиальное решение уравнения Лапласа $\theta = \text{const}$. Поэтому для всех нетривиальных решений θ имеет смысл следующая задача: отыскать такое значение K_{min} , что при всяком $K > K_{min}$ выбранное распределение θ минимизирует функционал (1). В более широкой постановке это означает отыскание порогового значения $K = K_{min}$, выше которого данная плоская неоднородная структура является устойчивой относительно малых внешних воздействий, а ниже теряет свою устойчивость.

2. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Исследуем поведение функционала (1) при малых значениях функции α , которые рассматриваются как возмущение. Сохраняя не более чем квадратичные члены по α , имеем $E = E_0 + AhF$, где

$$F[\alpha] = \int \left\{ (\nabla\alpha)^2 + \left[\frac{K}{A} - (\nabla\theta)^2 \right] \alpha^2 \right\} dS. \quad (4)$$

Ясно, что достаточным условием минимума энергии (1) является положительная определенность квадратичной формы (4). Поскольку умножение α на постоянную величину не меняет знак (4), ограничимся рассмотрением функций α , нормированных условием

$$Q[\alpha] = \int \alpha^2 dS = 1. \quad (5)$$

Возможность такой нормировки вытекает из физического смысла α : функция, соответствующая ре-

ализуемой флуктуации, должна быть ограниченной и локализованной в пространстве. Далее введем неопределенный множитель Лагранжа λ и рассмотрим следующий функционал, значения которого совпадают с (4) для всех функций, нормированных условием (5): $\tilde{F} = F - (K/A + \lambda)(Q - 1)$. Уравнение Эйлера–Лагранжа для него имеет следующий вид:

$$-\Delta\alpha + U\alpha = \lambda\alpha, \quad \frac{\partial\theta}{\partial n}\Big|_{\Gamma} = 0. \quad (6)$$

где введено обозначение $U = -(\nabla\theta)^2$. Соотношения (6) представляют собой задачу на собственные значения λ типа стационарного уравнения Шредингера, которая в общем случае имеет смешанный спектр. Тогда, подставляя собственную функцию α , соответствующую λ , в выражение (4), с учетом (5) получаем $F[\alpha] = K/A + \lambda$. Отсюда вытекает, что все экстремумы функционала \tilde{F} имеют вид $K/A + \lambda$, а значит, условие положительной определенности формы (4) выражается соотношением $K > K_{min} = -A\lambda_{min}$, где λ_{min} — наименьшее собственное значение (6).

Необходимо отметить, что некоторые оценки в отношении K_{min} могут быть сделаны и без решения задачи (6). В частности, из (4) следует, что форма $F[\alpha]$ заведомо является положительно определенной при $K > K_t = A \max(\nabla\theta)^2$. Кроме того, значение $F[\alpha]$ должно быть неотрицательным при $\alpha = \text{const}$, что приводит к соотношению $K > K_b = A \langle (\nabla\theta)^2 \rangle$, где угловыми скобками обозначено усреднение по площади образца. Отсюда имеем диапазон $K_b \leq K_{min} \leq K_t$, знания которого может быть вполне достаточно для прикладных целей. Важное исключение составляет случай уединенных неоднородностей, когда энергия E_0 в (2) имеет фиксированное конечное значение, и величина K_b при увеличении размеров образца становится близкой к нулю, что делает оценку снизу неинформативной.

3. ЧИСЛЕННЫЙ ПОДХОД

Несмотря на то, что аналитический подход, изложенный выше, достаточно обоснован, его применение на практике ограничивается случаями простейших распределений θ , при которых потенциал U в первом уравнении (6) обладает высокой симметрией. Для более сложных распределений решение этого уравнения уже не может быть получено в явном виде, что приводит к необходимости привлечения численных методов. Тем не менее, численное решение задачи на собственные значения в поста-

новке, соответствующей (6), требует значительных вычислительных ресурсов, а применение вариационных методов [11] для непосредственной оптимизации функционала (4) приводит к весьма приблизительным результатам из-за отсутствия надежных предпосылок к выбору пробных функций. Обойти эти затруднения удается за счет перехода от континуального приближения к решеточной модели магнетика [12]. При этом необходимо подчеркнуть, что такой переход не эквивалентен использованию грубой разностной схемы для решения задачи (6): во-первых, в рамках решеточной модели принципиально иначе описывается обменное взаимодействие, что позволяет избежать эффектов, связанных с некорректным расчетом производных; во-вторых, результаты, полученные на решеточной модели, всегда имеют непосредственный физический смысл, в то время как использование грубых разностных схем иногда может приводить к наблюдению явлений, полностью объясняющихся накопленными в процессе вычислений ошибками.

Рассмотрим систему, состоящую из N спинов $\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{s}_N$, расположенных в узлах плоской квадратной решетки с периодом b , часть из которых вакантна. Представим энергию этой системы в следующем виде [12]:

$$E = -\frac{1}{2}J \sum_{i,j} G_{ij} \mathbf{s}_i \mathbf{s}_j - J \sum_i \mathbf{s}_i \mathbf{p}_i + K_L \sum_i (\mathbf{s}_i \mathbf{n})^2, \quad (7)$$

где J — обменный интеграл, $G_{ij} = 1$, если спины с номерами i и j расположены в соседних узлах решетки, и $G_{ij} = 0$ в противном случае, K_L — коэффициент, характеризующий интенсивность анизотропии в решеточной модели, \mathbf{n} — единичный вектор нормали к плоскости решетки. Второе слагаемое в (7) введено для того, чтобы имитировать (если есть такая необходимость) бесконечную протяженность образца. Для этого будем считать, что за пределами области, занимаемой спинами $\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{s}_N$, имеются также и другие спины, направление которых зафиксировано. Тогда \mathbf{p}_i представляет собой зафиксированный спин, соседний по отношению к \mathbf{s}_i (при этом $\mathbf{p}_i \perp \mathbf{n}$); если у спина \mathbf{s}_i нет ближайших соседей вне области рассматриваемой системы, то будем условно полагать $\mathbf{p}_i = 0$. Использование такой имитации оказывается крайне эффективным при исследовании уединенных неоднородностей [8], когда все \mathbf{p}_i , отличные от нуля, равны одному и тому же вектору \mathbf{p} , характеризующему постоянное направление намагниченности в образце на большом удалении от неоднородности.

При $K_L \rightarrow \infty$ магнитная структура будет плоской, так что $\mathbf{s}_i = \mathbf{s}_i^{(0)} \perp \mathbf{n}$. Конкретные направления $\mathbf{s}_i^{(0)}$ могут быть найдены путем минимизации выражения (7), при этом третье слагаемое в нем автоматически оказывается равным нулю, так что вид плоской структуры не зависит от значений J и полностью определяется геометрией системы. Такая минимизация легко осуществляется численно вследствие того, что все искомые направления спинов однозначно задаются углами их ориентации на плоскости (например, углами отклонения от \mathbf{p}). Как и в случае континуальной модели, при конечных значениях K_L найденная плоская структура по-прежнему будет соответствовать экстремуму функции (7). Чтобы выяснить, является ли этот экстремум минимумом, предположим, что каждый спин \mathbf{s}_i отклонился от плоскости на малый угол α_i , так что $\mathbf{s}_i = \mathbf{s}_i^{(0)} \cos \alpha_i + \mathbf{n} \sin \alpha_i$. Тогда энергия (7) с точностью до квадратичных членов по α_i примет вид

$$E = E_0 + \sum_{i,j} \left(\frac{1}{2} J B_{ij} + K_L \delta_{ij} \right) \alpha_i \alpha_j, \quad (8)$$

где E_0 — энергия системы при $\alpha_i = 0$, δ_{ij} — символ Кронекера,

$$B_{ij} = \delta_{ij} \mathbf{s}_i^{(0)} \left(\mathbf{p}_i + \sum_k G_{ik} \mathbf{s}_k^{(0)} \right) - G_{ij}. \quad (9)$$

Для того чтобы плоская структура являлась устойчивой, квадратичная форма в правой части (8) должна быть положительно определенной, а значит, отвечающие ей собственные значения должны быть положительными. Это имеет место при выполнении следующего неравенства: $K_L > K_{Lmin} = -J\lambda_{Lmin}/2$, где λ_{Lmin} — наименьшее собственное значение матрицы B , элементы которой задаются соотношением (9).

Из сравнения выражений (1) и (7) следует, что $J \approx 2Ah$, $K_L \approx Khb^2$. Благодаря этому становится возможно использовать результаты, полученные численно в рамках решеточной модели, для определения граничного значения константы анизотропии: $K_{min} \approx -A\lambda_{Lmin}/b^2$. Разумеется, такое сопоставление будет тем точнее, чем меньше величина b , поэтому в тех случаях, когда изначальная постановка задачи является феноменологической, значение периода решетки b , казалось бы, целесообразно уменьшать, одновременно масштабируя и другие параметры модели. Следует, однако, иметь в виду, что при этом число спинов в системе будет расти по закону $N \sim b^{-2}$, а значит, число элементов матрицы B — по закону $N^2 \sim b^{-4}$. По этой причине выбор неоправданно малого b может существенно снизить производительность численных расчетов, что перечеркнет основные достоинства излагаемого подхода.

4. ЭМПИРИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Развитые выше методы существенно опирались на требование устойчивости плоской структуры относительно малых возмущений произвольной формы. Это требование, однако, можно смягчить, ограничившись устойчивостью относительно возмущений, принадлежащих определенному классу. В частности, вопрос устойчивости может рассматриваться в отношении вполне конкретного изменения, заключающегося, например, в выходе намагниченности из плоскости пленки на один и тот же малый угол либо во всех точках образца, либо в пределах какой-то его области. При этом, конечно, уже недостаточно проверять выполнение условия $E > E_0$ (в частном случае $\alpha = \text{const}$, как было показано ранее, такая проверка позволяет получить лишь грубую оценку снизу $K_{min} \geq K_b$). Вместо этого необходимо рассматривать некий динамический процесс, в результате которого система может либо вернуться в исходное неоднородное состояние, что означало бы его устойчивость, либо перейти в состояние с однородным распределением намагниченности. На первый взгляд, такой подход также не избавлен от методической погрешности, приводящей к занижению оценки K_{min} из-за выбора конкретного вида начального возмущения. Покажем, тем не менее, что на практике значительное занижение маловероятно.

Для простоты изложения будем пользоваться решеточной моделью, хотя все последующие рассуждения легко переносятся и на континуальную модель. Тогда возмущенное состояние системы в произвольный момент условного времени t описывается N -мерным вектором $\boldsymbol{\alpha}(t)$, составленным из углов α_i . Пусть динамический процесс задан следующим уравнением:

$$\dot{\boldsymbol{\alpha}} = -\frac{\partial E}{\partial \boldsymbol{\alpha}}. \quad (10)$$

Подставляя сюда (8) и разлагая $\boldsymbol{\alpha}(t)$ по ортонормированному базису, порожденному собственными векторами \mathbf{u}_i матрицы B , имеем

$$\dot{C}_i = -2\beta_i C_i, \quad \beta_i = \frac{1}{2} J \lambda_i + K_L, \quad (11)$$

где $C_i(t) = \boldsymbol{\alpha}(t) \mathbf{u}_i$, а λ_i — собственное значение, которому соответствует \mathbf{u}_i . Решая уравнения (11) и подставляя результат в (8), получаем

$$E = E_0 + \sum_i C_i(0)^2 \beta_i \exp(-4\beta_i t). \quad (12)$$

Несложно видеть, что при $K_L > K_{Lmin}$ все величины β_i являются положительными, вследствие чего

энергия (12) с течением времени t постепенно приближается к значению E_0 , которое отвечает неоднородному состоянию. Такое же поведение, вообще говоря, может наблюдаться и при $K_L < K_{Lmin}$. Для этого необходимо, чтобы все $C_i(0)$, соответствующие отрицательным β_i , оказались нулевыми, т. е. начальное возмущение $\alpha(0)$ должно быть ортогонально одному из векторов \mathbf{u}_i . Ясно, что хотя такая ситуация теоретически и может возникнуть, на практике она будет наблюдаться крайне редко. При этом наиболее вероятной причиной реализации такого сценария окажется намеренный выбор симметричного в пространстве начального возмущения, вследствие чего какие-то из соотношений $\alpha(0) \perp \mathbf{u}_i$ будут выполняться автоматически. Чтобы гарантированно избежать этого, достаточно всегда добавлять к $\alpha(0)$ небольшие случайные составляющие.

Далее будем полагать, что $C_i(0) \neq 0$, а значит, при $K_L < K_{Lmin}$ в правой части выражения (12) обязательно присутствуют отрицательные слагаемые, быстро растущие со временем по абсолютной величине. Наибольшим темпом роста при этом будет обладать слагаемое, отвечающее наименьшему собственному значению λ_{Lmin} (соответствующий ему собственный вектор обозначим \mathbf{u}_{min}). Более того, при приближении K_L к K_{Lmin} это слагаемое станет единственным, для которого $\beta_i = \beta_{min} < 0$, а значит, согласно (11), все коэффициенты $C_i(t)$ за исключением $C_{min}(t) = \alpha(t)\mathbf{u}_{min}$ быстро загухнут, и будет иметь место следующее приближенное равенство:

$$\alpha(t) \approx C_{min}(0)\exp(2|\beta_{min}|t)\mathbf{u}_{min}. \quad (13)$$

Полученное соотношение описывает начальный этап процесса перестроения неоднородной структуры, которая утратила устойчивость при уменьшении K_L , например, вследствие изменения температуры [13]. При этом пространственное распределение угла выхода вектора намагниченности из плоскости пленки носит универсальный характер (практически не зависит ни от $\alpha(0)$, ни от K_L) и задается компонентами вектора \mathbf{u}_{min} , который тем самым приобретает физический смысл. Тут следует оговориться, что в действительности динамика магнетика, конечно, не описывается уравнением (10); тем не менее, уравнение (10) является предельным случаем уравнения Ландау–Лифшица–Гильберта в угловых переменных [10] при больших значениях параметра диссипации, что оправдывает его применение в рамках данного анализа.

Итак, значения энергии E при больших временах t позволяют довольно надежно судить об устойчивости неоднородной структуры: если $E < E_0$, то струк-

тура разрушилась в соответствии с законом (13), а значит, $K_L < K_{Lmin}$; если же $E \approx E_0$, то структура устойчива и $K_L > K_{Lmin}$. Проведя серию численных экспериментов при различных K_L , можно тем самым установить граничное значение K_{Lmin} , что и решает задачу. Слабое место такого эмпирического подхода заключается в сложности выбора времени наблюдения t . Дело в том, что хотя формула (13) и предполагает экспоненциальный рост амплитуды возмущения, величины $C_{min}(0)$ и $|\beta_{min}|$ могут оказаться столь малыми, что при данном t этот рост не успеет проявиться и отличие E от E_0 будет незаметным. На рис. 1 показано, как в типичной ситуации меняется зависимость E от t при различных значениях K_L (в условных единицах) и фиксированных значениях $C_i(0)$ в соответствии с соотношением (12). Несмотря на то, что в данном случае $K_{Lmin} = 1.0$, даже при $K_L = 0.8$ спад энергии E все еще остается незаметным на протяжении всего эксперимента, и к его окончанию можно считать, что $E \approx E_0$. Таким образом, использование эмпирического подхода все-таки приводит к незначительному занижению получаемых значений K_{Lmin} , однако лучшей точности всегда можно добиться путем удлинения интервала наблюдения.

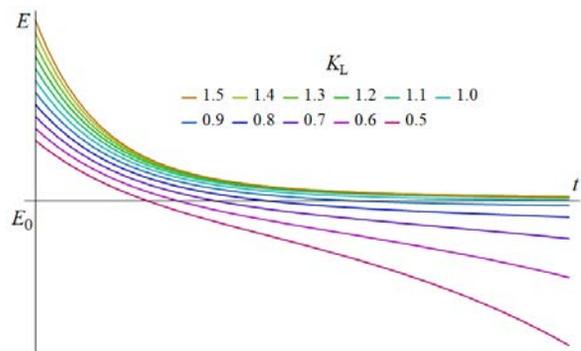


Рис. 1. Характер зависимости энергии системы E от времени t при различных значениях параметра K_L

Заметим, что процесс, задаваемый уравнением (10), фактически представляет собой минимизацию энергии E методом градиентного спуска. Это позволяет использовать для постановки численного эксперимента оптимизатор пакета микромагнитного моделирования OOMMF [14], автоматизируя подбор K_{Lmin} с использованием инструментов, предоставляемых оболочкой Ubermag [15].

5. СЛУЧАЙ ТОНКОЙ МАГНИТНОЙ НИТИ

Переходя к применению разработанных подходов на практике, для начала рассмотрим простейший случай образца, представляющего собой вы-

резанную из пленки тонкую замкнутую нить длины L . Такой объект можно считать одномерным в том смысле, что направление намагниченности будет зависеть только от одной координаты x , которая отсчитывается вдоль нити. При этом из уравнения Лапласа (3) следует, что зависимость θ от x должна быть линейной. С другой стороны, для замкнутой нити имеет место условие $\theta(x + L) = \theta(x) + 2\pi k$, где произвольное целое число k играет роль топологического заряда [16]. Следовательно, $\theta(x) = 2\pi kx/L + \text{const}$. Данное соотношение задает семейство плоских магнитных структур, которые являются неоднородными при $k \neq 0$.

Поскольку $(\nabla\theta)^2 \equiv (2\pi k/L)^2$, оценки K_b и K_t для граничного значения константы анизотропии совпадают между собой, что сразу приводит к выражению $K_{min} = A(2\pi k/L)^2$. Как видим, стабилизация структур, характеризующихся большими значениями топологического заряда k , требует более сильной анизотропии. Данное обстоятельство является важным аргументом против применения на практике вихреподобных неоднородностей с $k \neq \pm 1$.

Частным случаем тонкой нити является тонкое кольцо радиусом $R = L/(2\pi)$. Тогда $K_{min} = A(k/R)^2$. Из данного выражения можно заключить, что основным фактором, накладывающим ограничения на значения K , является геометрическая кривизна элементов пленки. В частности, не следует стремиться к уменьшению размеров используемых антидотов (хотя соответствующая модель весьма удобна для аналитических расчетов [8, 16]): именно в окрестности антидотов наименьшего радиуса будет начинаться процесс перестройки структуры магнетика при изменении K , приводящий к разрушению всей неоднородности.

6. СЛУЧАЙ ПРОКОЛОТОГО ДИСКА

Пусть теперь материал пленки заполняет область, ограниченную двумя концентрическими окружностями радиусами R и R_{ex} , так что $R \leq r \leq R_{ex}$, где введена полярная система координат (r, ϕ) . В отличие от тонкой нити, такой проколотый диск является уже принципиально двухмерным объектом, однако решение уравнения (3) выглядит схожим образом: $\theta = k\phi + \text{const}$. Следовательно, $(\nabla\theta)^2 = (k/r)^2$, откуда $K_t = A(k/R)^2$, а также $K_b/K_t = 2 \ln \rho / (\rho^2 - 1)$, где $\rho = R_{ex}/R$. Несложно видеть, что при росте ρ оценка K_b быстро становится неинформативной, поэтому для определения K_{min} с приемлемой точностью необходимо решить

задачу на собственные значения (6), принимающую следующий вид:

$$\begin{aligned}
 -\Delta\alpha - (k/r)^2\alpha &= \lambda\alpha, \\
 \frac{\partial\alpha}{\partial r}(r = R) &= 0, \\
 \frac{\partial\alpha}{\partial r}(r = R_{ex}) &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

Поскольку нас интересует не весь спектр, а только наименьшее собственное значение λ_{min} задачи (14), будем считать, что α не зависит от ϕ . Тогда общее решение первого уравнения из (14) представляет собой линейную комбинацию модифицированных функций Бесселя $I_{ik}(\sqrt{-\lambda}r)$ и $K_{ik}(\sqrt{-\lambda}r)$ (i — мнимая единица; под k здесь и далее понимается абсолютная величина топологического заряда, поскольку ясно, что рассуждения не зависят от его знака), подставляя которую в последние два условия (14), получаем

$$\begin{aligned}
 W_k(k\rho\sqrt{c_k(\rho)}) &= W_k(k\sqrt{c_k(\rho)}), \\
 W_k(x) &= \frac{K_{ik-1}(x) + K_{ik+1}(x)}{I_{ik-1}(x) + I_{ik+1}(x)}.
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

Здесь введено обозначение $c_k(\rho) = -\lambda(R/k)^2$, так что $K_{min}/K_t = c_k(\rho)$. Наибольшие корни $c_k(\rho)$ уравнения (15) при различных значениях k и ρ могут быть найдены с помощью численных методов, что приводит к зависимости K_{min}/K_t от ρ , показанной на рис. 2.

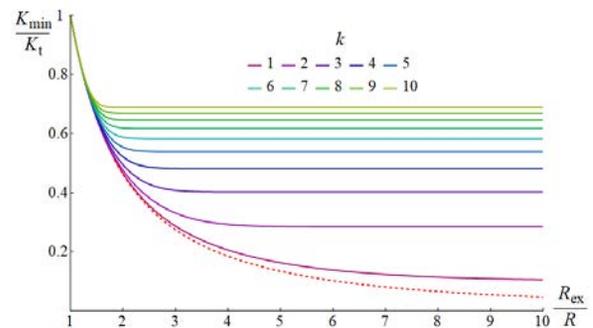


Рис. 2. Зависимость минимально допустимой величины константы анизотропии K_{min} , нормированной на K_t , от отношения внешнего R_{ex} и внутреннего R радиусов проколотого диска при различных значениях топологического заряда k . Красной штриховой линией показана оценка снизу K_b/K_t

Несложно видеть, что независимо от величины k имеет место соотношение $c_k(1) = 1$, которое объясняется вырождением проколотого диска в тонкую нить при $R_{ex} \approx R$. Кроме того, при больших значениях ρ все функции $c_k(\rho)$ выходят на горизонтальные асимптоты $c_k(\infty)$. Это связано с тем, что при

$R_{ex} \rightarrow \infty$ образец представляет собой неограниченную пленку с одним антидотом радиуса R . Для этого случая уравнение (15) можно привести к следующему более простому виду:

$$K_{ik-1}(k\sqrt{c_k(\infty)}) + K_{ik+1}(k\sqrt{c_k(\infty)}) = 0. \quad (16)$$

Выбирая наибольшие корни уравнения (16) для каждого из k , получаем $c_1(\infty) = 0.102$, $c_2(\infty) = 0.284$, $c_3(\infty) = 0.402$ и т.д. Таким образом, в рассматриваемом случае оценка K_t дает наилучшее приближение для K_{min} при небольших значениях топологического заряда, причем при $k = 1$ имеет место ошибка на порядок. В то же время важно отметить, что K_{min} никогда не составляет менее 10% величины K_t , а поскольку на практике имеет смысл выбирать материалы, которые удовлетворяют соотношению $K > K_{min}$ с некоторым запасом, то использование величины K_t вместо точного значения K_{min} является вполне уместным.

Отдельный интерес представляет ситуация $R_{ex} \rightarrow \infty$, $R \rightarrow 0$, соответствующая пленке без антидотов, в которой, тем не менее, имеется неоднородная структура. Эта ситуация, разумеется, не может быть описана в рамках континуальной модели, поскольку плотность энергии в (2) оказалась бы сингулярной. Подобные решения, однако, могут появляться в решеточной модели и описывают, например, неоднородности типа квазичастиц, которые возникают в процессах перемагничивания образца, связанных с изменением топологии распределения намагниченности [17]. Применяя в этой ситуации численный подход для сплошных квадратных решеток с N от 16^2 до 20^2 , что позволяет убедиться в отсутствии зависимости результата от выбранного размера решетки, имеем $K_{min} \approx 0.938A/b^2$ при $k = \pm 1$ и $K_{min} \approx 3.05A/b^2$ при $k = \pm 2$. Как видим, в обоих случаях K_{min} оказывается меньше $A(k/b)^2$ и принимает значения, близкие к этой величине. Сравнивая же полученные результаты с выражениями для K_{min} , полученными в рамках континуальной модели, находим, что эффективные значения R , отвечающие естественным пустотам внутри решетки, равны $0.33b$ и $0.61b$ для $k = \pm 1$ и $k = \pm 2$ соответственно.

7. СЛУЧАЙ ПЛЕНКИ С ДВУМЯ АНТИДОТАМИ

Рассмотрим далее неограниченную пленку с двумя одинаковыми антидотами радиуса R , расстояние между центрами O_1 и O_2 которых равно a

(рис. 3). В этом случае решение уравнения (3), отвечающее уединенной неоднородности, имеет вид $\theta = k(\phi_1 - \phi_2)$, где введены две независимые системы полярных координат (r_1, ϕ_1) и (r_2, ϕ_2) , направления $\phi_1 = 0$ и $\phi_2 = 0$ которых совпадают с лучом O_2O_1 , а центры связаны с точками C_1 и C_2 , принадлежащими отрезку O_1O_2 , причем $|O_1C_1| = |O_2C_2|$ и $|C_1C_2| = \sqrt{a^2 - 4R^2}$. На рис. 3 показано распределение намагниченности, соответствующее данному решению при $k = 1$; другие значения топологического заряда далее не рассматриваются.

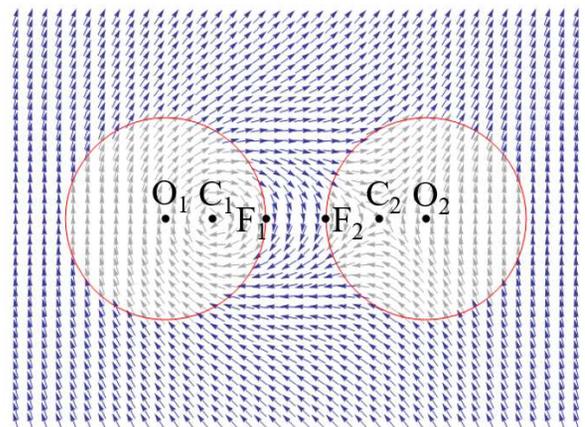


Рис. 3. Вихреподобная структура, локализованная на двух антидотах с центрами в точках O_1 и O_2 . Красными окружностями обозначены границы антидотов. Синие стрелки показывают направление намагниченности в образце, серые стрелки — поведение соответствующих формальных решений в области антидотов

Несложно убедиться, что в изучаемой ситуации $(\nabla\theta)^2 = (|C_1C_2|/(r_1r_2))^2$. В области образца это выражение достигает максимума в точках F_1 и F_2 на краях антидотов. Вычисляя этот максимум, находим

$$K_t = \frac{A}{R^2} \frac{a + 2R}{a - 2R}. \quad (17)$$

Несмотря на то, что полученная оценка, как будет ясно в дальнейшем, дает сильно завышенные значения для K_{min} (при этом оценка K_b вообще неинформативна), выражение (17) позволяет выявить важную особенность изучаемой системы. Заметим, что, согласно (17), K_t неограниченно растет не только при $R \rightarrow 0$ (это соответствует случаю антидотов малого размера, который уже обсуждался выше), но и при $R \rightarrow a/2$, когда становится малым зазор $|F_1F_2|$ между антидотами. Причина заключается в том, что при $|F_1F_2| \rightarrow 0$ точки C_1 и C_2 также смещаются к краям антидотов, в пределе совпадая с F_1

и F_2 . Благодаря этому вся неоднородность сосредотачивается в малой области между антидотами, и кривизна, характеризующая магнитную структуру, становится большой, несмотря на конечную кривизну всех элементов самой пленки. Тем самым оценка сверху $A(k/R)^2$ для K_{min} , где под R понимается наименьший радиус кривизны среди всех перфораций, все же носит не универсальный характер: чтобы избежать роста K_{min} , необходимо выбирать не слишком малые значения как для размеров перфораций, так и для расстояний между ними. Конкретная количественная рекомендация следует при этом из выражения (17), которое при фиксированном a имеет точку минимума $R_m = a(\sqrt{5} - 1)/4 \approx 0.31a$. Отсюда следует, что для формирования наиболее устойчивой неоднородной структуры следует выбирать зазоры между антидотами, примерно равные их радиусу.

В случае распределения, показанного на рис. 3, применение аналитического подхода оказывается затруднительным, поэтому для определения K_{min} воспользуемся численным и эмпирическим подходами. Первый оказывается эффективным при сравнительно больших значениях a , когда антидот можно имитировать всего четырьмя вакантными узлами решетки, образующими квадрат; при этом приближенно полагаем $b = R$. В свою очередь, эмпирический подход хорошо проявляет себя при небольших зазорах между антидотами, но с ростом a начинают сказываться ограничения, которые связаны с конечностью размеров образца, используемого при численном моделировании. Значения K_{min} , рассчитанные на основе обоих подходов, приведены на рис. 4. При этом с целью устранения описанных выше недостатков эмпирического подхода динамический процесс, ограниченный 1000 итераций оптимизатора, был повторен при ограничении в 2000 итераций; полученные результаты находились в пределах незначительной погрешности. Как и ожидалось, при одних и тех же расстояниях a два подхода привели к немного разным значениям K_{min} , что объясняется как свойством эмпирического подхода, который немного занижает результат, так и в большей степени тем, что подходы опираются на различные физические модели. Тем не менее, в обоих случаях значения K_{min} при увеличении a стремятся к некоторой постоянной величине. Очевидно, положение такой горизонтальной асимптоты должно совпадать с $c_1(\infty) = 0.102$: при удалении антидотов друг от друга каждый из них становится уже изолированным антидотом, условия устойчивости для которых были изучены в предыдущем разделе.

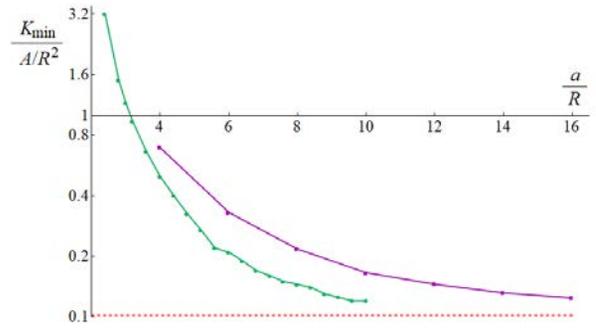


Рис. 4. Зависимость минимально допустимой величины константы анизотропии K_{min} от расстояния между центрами антидотов. Зеленой линией показаны результаты, полученные с помощью эмпирического подхода, лиловой — с помощью численного. Красной штриховой линией обозначено положение предполагаемой асимптоты обоих графиков. По оси ординат масштаб логарифмический

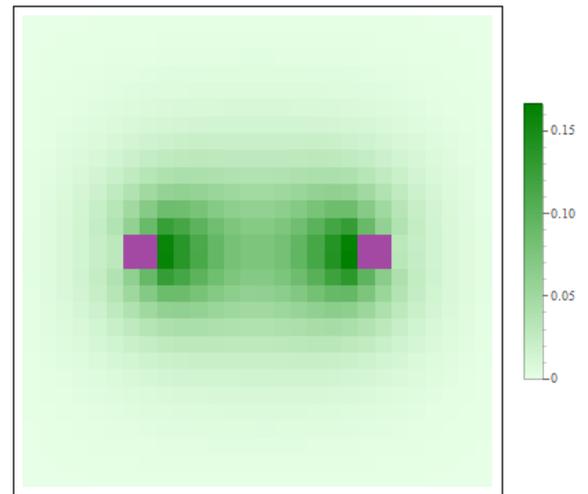


Рис. 5. Амплитуда угла выхода вектора намагниченности из плоскости пленки во всех ее точках в процессе разрушения плоской неоднородной структуры, утратившей устойчивость. Лиловыми квадратами обозначены положения антидотов

Помимо величины K_{min} численный подход позволяет также найти собственный вектор \mathbf{u}_{min} матрицы B . На рис. 5 приведено соответствующее ему типичное пространственное распределение амплитуды угла α , который определяет выход вектора намагниченности из плоскости пленки в процессе разрушения плоской структуры. Как видим, наибольшая амплитуда наблюдается на краях антидотов в области между ними, т.е. в точках F_1 и F_2 , показанных на рис. 3. Это вполне согласуется с той логикой, что разрушение неоднородной структуры,

утратившей устойчивость, должно начинаться с областей, характеризующихся наибольшей кривизной, однако речь здесь идет опять же не о кривизне элементов самой пленки, а о кривизне наблюдаемой в ней магнитной структуры. Здесь неэквивалентность этих понятий снова оказывается существенной.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на практике величина константы анизотропии K , при которой плоская магнитная структура является устойчивой, почти всегда может быть определена из соотношения вида $K > A(k/R)^2$, где под R понимается наименьший радиус кривизны элементов пленки (в случае некруглых элементов следует говорить о средней кривизне элемента). Зачастую это требование может оказаться слишком жестким, однако оценка при этом оказывается завышенной не более чем в 10 раз. В ряде случаев, однако, оценка может оказаться и сильно заниженной, что характерно для пленок, в которых зазоры между антидотами существенно меньше размеров самих антидотов. Очевидно, можно построить и более экзотические примеры, опровергающие приведенное соотношение: например, в образцах, содержащих множество антидотов различного размера, с которыми связаны различные топологические заряды, смысл выражения $A(k/R)^2$ необходимо соответствующим образом конкретизировать. Тем не менее, оно дает хорошую отправную точку для выбора магнитных материалов, подходящих для реализации тех или иных плоских магнитных структур в пленках с нетривиальной топологией. Кроме того, если простых оценок оказывается недостаточно, то ограничения на величину константы анизотропии всегда можно уточнить, используя один из трех подходов, развитых в данной работе.

В качестве примера материала, который в соответствии с приведенными расчетами представляется перспективным в смысле его практического использования, можно привести NdCo_5 . Согласно [18], это соединение характеризуется значением $K = 4 \cdot 10^7$ Дж/м³, следовательно, даже при $A = 10^{-11}$ Дж/м неоднородные структуры изучаемого типа устойчивы при произвольных значениях $R > 0.5$ нм, что покрывает все возможные случаи их реального применения.

Финансирование. Работа проведена в рамках государственного задания по выполнению научных исследований лабораториями (приказ MN-8/1356 от 20.09.2021).

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Everschor-Sitte, J. Masell, R. M. Reeve et al., *J. Appl. Phys.* **124**, 240901 (2018).
2. D. Kumar, T. Jin, R. Sbiaa et al., *Phys. Rep.* **958**, 1 (2022).
3. A. S. Samardak, A. G. Kolesnikov, A. V. Davydenko et al., *Phys. Metals Metallogr.* **123**, 238 (2022).
4. D. Makarov, O. M. Volkov, A. Kakay et al., *Adv. Mater.* **34**, 2101758 (2022).
5. M. V. Sapozhnikov, S. N. Vdovichev, O. L. Ermolaeva et al., *APL*. **109**, 042406 (2016).
6. D. Navas, R. V. Verba, A. Hierro-Rodriguez et al., *APL Mater.* **7**, 0811114 (2019).
7. R. M. Vakhitov, R. V. Solonetskiy, A. A. Akhmetova, *J. Appl. Phys.* **128**, 153904 (2020).
8. Е. Б. Магадеев, Р. М. Вахитов, *Письма в ЖЭТФ* **115**, 123 (2022).
9. A. B. Bogatyrev and K. L. Metlov, *J. Magn. Magn. Mater.* **489**, 165416 (2019).
10. A. Hubert, R. Shafer, *Magnetic domains*, Springer-Verlag, Berlin (2007).
11. R. M. Vakhitov, T. B. Shapayeva, R. V. Solonetskiy et al., *Phys. Metals Metallogr.* **118**, 541 (2017).
12. H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena*, Oxford University Press, New York (1971).
13. К. П. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин, *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*, Наука, Москва (1979).
14. M. J. Donahue, D. G. Porter, OOMMF User's Guide, version 2.0a3. National Institute of Standard and Technolgy: Gaithersburg, MD, USA (2021).
15. M. Beg, M. Lang and H. Fangohr. Ubermag: Toward More Effective Micromagnetic Workflows, in *IEEE Transactions on Magnetics* **58**, 1 (2022). Art no. 7300205.
16. Е. Б. Магадеев, Р. М. Вахитов, Р. Р. Канбеков, *ЖЭТФ* **162**, 3 (2022).
17. E. Magadeev, R. Vakhitov and I. Sharafullin, *Entropy* **24**, 1104 (2022).
18. S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism, International Series of Monographs on Physics, 94*, 2nd Edition, Oxford University press (1997), p. 668.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОКОМПОЗИТА

Д. И. Радушинов*, А. Ю. Соловьева, Е. А. Елфимова

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
620000, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 21 июля 2022 г.,
после переработки 10 августа 2022 г.
Принята к публикации 10 августа 2022 г.

Данная работа посвящена теоретическому исследованию магнитных свойств ансамбля однодоменных взаимодействующих магнитных наночастиц, внедренных в неподвижную полимерную матрицу. Эта модель типична для описания магнитоактивных полимерных феррокомполитов, широко применяющихся в промышленных и биомедицинских приложениях. Предполагается, что феррокомполит получается путем отверждения несущей среды в феррожидкости, находящейся во внешнем магнитном поле h_p при температуре полимеризации T_p ; после отверждения жидкости носителя наночастицы сохраняют пространственное распределение и ориентацию своих осей легкого намагничивания, которые они имели до отверждения несущей среды. Отдельно исследован вклад межчастичных диполь-дипольных взаимодействий в статическую намагниченность феррокомполита в зависимости от напряженности магнитного поля h и поля полимеризации h_p . Проанализирована роль температуры полимеризации и размера магнитных наночастиц на магнитные свойства феррокомполита. Представленные в статье аналитические выражения намагниченности и начальной магнитной восприимчивости позволяют прогнозировать магнитные свойства феррокомполита в зависимости от его внутренних особенностей и условий синтеза, что является теоретической основой для производства феррокомполитов с заранее заданным магнитным откликом в определенном магнитном поле.

Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума «Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.

DOI: 10.31857/S004445102301011X
EDN: NODOPA

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия растет интерес к искусственно синтезируемым мягким магнитным материалам, таким как феррожидкости, магнитные эластомеры и феррогели, ферронематические жидкие кристаллы и различные биосовместимые магнитные суспензии. Данные феррокомполиты состоят из магнитных наночастиц, внедренных в жидкую или полимерную матрицу. Внедрение большого количества магнитных наночастиц в матрицу позволяет управлять свойствами композитного материала с помощью внешнего магнитного поля, что обу-

славливает широкое применение феррокомполитов во многих технологических и биомедицинских приложениях [1–10]. К настоящему моменту разработано несколько экспериментальных методик встраивания магнитных частиц в полимерную матрицу [11–17]. Одним из таких способов синтеза феррокомполитов является полимеризация феррожидкостей [18–21], которые представляют собой устойчивые коллоидные суспензии однодоменных магнитных наночастиц диаметра порядка 10 нм в инертной жидкости-носителе [22].

Для феррокомполитов с жидкой матрицей характерен броуновский механизм вращения магнитных моментов наночастиц, изменение ориентации которых происходит вместе с поворотом тела частицы во время броуновского движения. Внешнее магнитное поле упорядочивает направления магнитных моментов частиц, создавая таким образом анизотропию ориентационной структуры ансамбля наноча-

* E-mail: radushnovs@mail.ru

стиц. Кроме того, межчастичные диполь-дипольные взаимодействия способствуют появлению пространственной анизотропии, поскольку частицы стремятся сформировать энергетически выгодные структуры типа "голова-хвост" относительно направлений своих магнитных моментов [23, 24]. Сформированная конфигурация ориентаций осей легкого намагничивания и положений частиц зависит от напряженности внешнего поля, температуры, концентрации наночастиц, интенсивности диполь-дипольного взаимодействия и т.п. Для оценки интенсивности диполь-дипольных взаимодействий в системе используется безразмерный параметр λ :

$$\lambda = \frac{\mu_0 m^2}{4\pi d^3 k_B T}, \quad (1)$$

который имеет смысл отношения магнитной энергии взаимодействия двух частиц диаметра d с магнитным моментом m при их контакте к тепловой энергии $k_B T$. Константой μ_0 обозначена магнитная проницаемость вакуума. Поскольку параметр $\lambda \sim 1/T$, то интенсивность межчастичных магнитных взаимодействий можно регулировать с помощью изменения температуры образца.

Если до выключения поля провести полимеризацию жидкости-носителя, то дальнейшая реакция на магнитное поле полимеризованного феррокомпозита с обездвиженными магнитными наночастицами будет иметь суперпарамагнитный характер: изменение ориентации магнитного момента будет происходить внутри тела наночастицы по неелевскому механизму за счет отклонения от оси магнитной анизотропии частицы. В качестве количественной оценки магнитной анизотропии наночастиц используется безразмерный параметр σ :

$$\sigma = \frac{K v_m}{k_B T}, \quad (2)$$

где K — константа магнитной анизотропии материала частиц, $v_m = \pi d^3/6$ — объем частицы. Для обычных наноразмерных частиц энергетический барьер анизотропии $K v_m$ может быть сопоставим с тепловой энергией $k_B T$, и поэтому тепловые флуктуации приводят к стохастической переориентации магнитного момента внутри частицы. Уменьшение температуры приводит к росту магнитокристаллической анизотропии в системе, т.е. магнитные моменты частиц стремятся быть ориентированы параллельно осям легкого намагничивания. На кривую намагничивания феррожидкости величина σ не влияет за счет присутствия вращательных степеней свободы феррочастиц, в то время как после по-

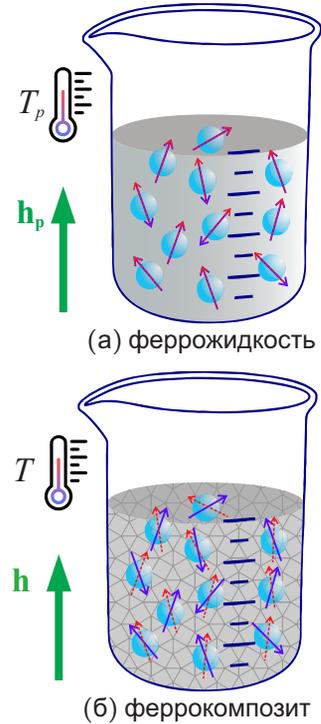


Рис. 1. Схематические иллюстрации рассмотренных образцов: *a* — суспензии СМЧ, вовлеченных в броуновское движение и неелевское вращение; *b* — замороженная конфигурация положений СМЧ и направлений осей легкого намагничивания. Синие сплошные стрелки иллюстрируют направления осей легкого намагничивания, красные пунктирные стрелки показывают ориентации магнитных моментов СМЧ

лимеризации значение этого параметра для феррокомпозита становится немаловажным. На рис. 1 схематично показано отличие суспензии суперпарамагнитных частиц (СМЧ), подверженных броуновскому движению и неелевскому вращению, от феррокомпозита, в котором положения СМЧ и направления их осей магнитной анизотропии фиксированы. При этом созданная в процессе полимеризации конфигурация положений частиц и направлений осей магнитной анизотропии, с одной стороны, зависит от основных контролируемых условий полимеризации образца (поля полимеризации h_p и температуры полимеризации T_p), а с другой стороны, она полностью определяет магнитный отклик синтезированного феррокомпозита.

Взаимосвязь между условиями полимеризации феррожидкости и магнитными свойствами феррокомпозита исследовалась как экспериментально [25–27], так и в ряде теоретических работ [28–38]. Теоретическое описание магнитных свойств феррокомпозита осложнено сразу несколькими факторами: учет сформированной в процессе синтеза ориентацион-

ной текстуры осей легкого намагничивания наночастиц, а также дальнедействующих межчастичных диполь-дипольных взаимодействий в системе СМЧ. В недавней работе [39] представлено описание намагниченности и начальной магнитной восприимчивости ансамбля неподвижных СМЧ, ориентационное текстурирование которых отличается от равномерного [29–33] или идеального выравнивания [32, 34–38]. Межчастичное диполь-дипольное взаимодействие в этой работе не учитывалось, поэтому полученные аналитические выражения могут быть использованы для описания магнитных свойств только низкоконцентрированных феррокомпозитов. В следующей работе [40] удалось разработать теорию, которая, с одной стороны, учитывает естественное ориентационное текстурирование СМЧ, сформированное в процессе синтеза, а с другой стороны, принимает во внимание диполь-дипольные взаимодействия между частицами. Представленное в [40] аналитическое выражение намагниченности ограничивается частным случаем, когда температура при полимеризации образца феррожидкости совпадает с температурой синтезированного феррокомпозита. При этом анализировались только полевые зависимости магнитного отклика феррокомпозита при фиксированном значении интенсивности межчастичных диполь-дипольных взаимодействий. В данной работе предлагается более общее универсальное аналитическое выражение статической намагниченности феррокомпозита, позволяющее точнее учитывать температурные условия полимеризации магнитоактивных материалов. Полученные кривые намагничивания и начальной магнитной восприимчивости будут исследованы в широкой области значений \mathbf{h}_p и T_p , что позволит определить взаимосвязь между параметрами, при которых происходит полимеризация образца, сформированной ориентацией и пространственной структурой магнитного наполнителя и свойствами, проявляемыми феррокомпозитом.

2. МОДЕЛЬ

Система до полимеризации моделируется как суспензия из N сферических однодоменных СМЧ, погруженных в некоторую жидкость или раствор полимера при температуре T_p , общим объемом V . Контейнер с образцом имеет форму цилиндра, вытянутого вдоль лабораторной оси z , совпадающей с направлением приложенного магнитного поля $\hat{\mathbf{h}} = (0, 0, 1)$. Такая конструкция системы позволяет пренебречь эффектами

размагничивания, а внутреннее магнитное поле считать таким же, как внешнее приложенное поле $\mathbf{h} = h\hat{\mathbf{h}}$. Магнитный момент однодоменной СМЧ определяется в виде $m = M_s v_m$, где M_s — объемная намагниченность насыщения. Численная концентрация СМЧ в системе равна $\rho = N/V$, а объемная доля $\varphi = \rho\pi d^3/6$. Каждая СМЧ с номером i характеризуется своим радиус-вектором $\mathbf{r}_i = (\sin\theta_i \cos\phi_i, \sin\theta_i \sin\phi_i, \cos\theta_i)$, описывающим ее центральное положение, направлением оси легкого намагничивания $\hat{\mathbf{n}}_i = (\sin\xi_i \cos\psi_i, \sin\xi_i \sin\psi_i, \cos\xi_i)$ и направлением магнитного момента $\mathbf{m}_i = m\hat{\mathbf{m}}_i = (\sin\omega_i \cos\zeta_i, \sin\omega_i \sin\zeta_i, \cos\omega_i)$ (рис. 2).

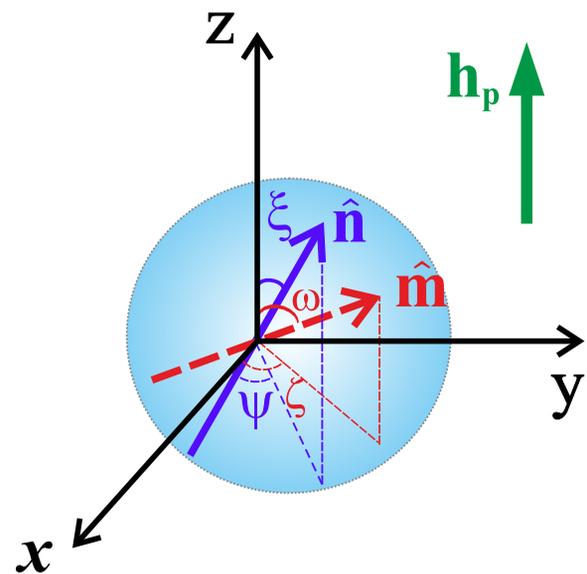


Рис. 2. Лабораторная система координат, ориентация частицы задается вектором оси легкого намагничивания $\hat{\mathbf{n}} = (\sin\xi \cos\psi, \sin\xi \sin\psi, \cos\xi)$, вмороженным в тело частицы. Ориентация магнитного момента частицы определяется вектором $\hat{\mathbf{m}} = (\sin\omega \cos\zeta, \sin\omega \sin\zeta, \cos\omega)$, который может отличаться от вектора оси легкого намагничивания из-за суперпарамагнитных флуктуаций

Предполагается, что изначально СМЧ помещены в жидкий носитель, поэтому они могут двигаться и вращаться, меняя в результате свое положение \mathbf{r}_i и ориентацию легкой оси $\hat{\mathbf{n}}_i$, исключая самопересечения: $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \geq d$. Магнитные моменты частиц вовлечены в три вида взаимодействий:

(1) межчастичные диполь-дипольные взаимодействия, описываемые потенциалом $U_d(ij)$:

$$\hat{H}_d = \sum_{i < j=1}^N U_d(ij), \quad (3)$$

$$U_d(ij) = \frac{\lambda d^3 k_B T}{r_{ij}^3} [(\hat{\mathbf{m}}_i \cdot \hat{\mathbf{m}}_j) - 3(\hat{\mathbf{m}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\hat{\mathbf{m}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})],$$

(2) взаимодействие магнитного момента с внешним магнитным полем, моделируемое потенциалом $U_m(i)$:

$$\hat{H}_m = \sum_{i=1}^N U_m(i), \quad U_m(i) = -\alpha k_B T (\hat{\mathbf{m}}_i \cdot \hat{\mathbf{h}}), \quad (5)$$

(3) преодоление потенциального барьера внутренней магнитной анизотропии $U_\sigma(i)$:

$$\hat{H}_\sigma = \sum_{i=1}^N U_\sigma(i), \quad U_\sigma(i) = -\sigma k_B T (\hat{\mathbf{m}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_i)^2, \quad (6)$$

где $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ — единичный вектор \mathbf{r}_{ij} , $\alpha = \mu_0 m h / k_B T$ — безразмерный параметр Ланжевена. Следовательно, полная потенциальная энергия ансамбля СМЧ представляет собой сумму гамильтонианов:

$$U = \hat{H}_d + \hat{H}_m + \hat{H}_\sigma. \quad (7)$$

Находясь под действием магнитного поля, феррожидкость намагничивается в равновесии с напряженностью поля h_p при температуре T_p , после чего жидкость-носитель подвергается мгновенному затвердеванию. СМЧ теряют свои поступательные и вращательные степени свободы, после чего положение и ориентация СМЧ в затвердевшем образце остаются такими же, как и в жидкости в момент затвердевания. Наличие внешнего поля формирует текстуру, степень анизотропии которой зависит от поля полимеризации, температуры полимеризации и интенсивности межчастичных диполь-дипольных взаимодействий. Опишем статическую намагниченность системы неподвижных СМЧ при различных параметрах α , σ и λ . Будем считать, что безразмерные параметры λ_p и σ_p , описывающие феррожидкость в момент полимеризации, могут отличаться от соответствующих параметров λ и σ для полимеризованного композита за счет изменения температуры системы; направление поля полимеризации феррожидкости совпадает с направлением магнитного поля, приложенного к феррокомпозиту: $\mathbf{h}_p \parallel \mathbf{h} \parallel z$.

3. ТЕОРИЯ

После отвердевания жидкости-носителя во внешнем магнитном поле \mathbf{h}_p частицы в феррожидкости теряют подвижность, и в образовавшемся феррокомпозите наблюдается некоторая текстура в ориентации осей легкого намагничивания и расположении частиц. Сформированная текстура может быть описана одночастичной функцией распределения $f_0(\hat{\mathbf{n}}_1, \hat{\mathbf{r}}_1)$, характеризующей плотность вероят-

ности того, что случайно выбранная частица с номером 1 имеет направление оси легкого намагничивания $\hat{\mathbf{n}}_1$, а ее положение описывается вектором $\hat{\mathbf{r}}_1$. Полный аналитический вид данной функции приведен в [40]. При вторичном воздействии внешнего магнитного поля напряженностью \mathbf{h} на текстурированный образец он намагничивается за счет суперпарамагнитных механизмов ориентации магнитных моментов частиц. При этом плотность вероятности того, что случайно выбранная частица с номером 1 имеет направление оси магнитной анизотропии $\hat{\mathbf{n}}_1$ и магнитный момент $\hat{\mathbf{m}}_1$, а также радиус-вектор $\hat{\mathbf{r}}_1$, определяется одночастичной трехпараметрической функцией распределения

$$f(\hat{\mathbf{n}}_1, \hat{\mathbf{m}}_1, \hat{\mathbf{r}}_1) = f_0(\hat{\mathbf{n}}_1, \hat{\mathbf{r}}_1) \int \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \times \\ \times \frac{1}{Z_1(\hat{\mathbf{n}}, \hat{\mathbf{r}})} \prod_{i=2}^N d\hat{\mathbf{n}}_i d\hat{\mathbf{m}}_i d\hat{\mathbf{r}}_i, \quad (8)$$

$$Z_1(\hat{\mathbf{n}}, \hat{\mathbf{r}}) = \int \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) d\hat{\mathbf{m}},$$

где усреднения по степеням свободы частицы i определяется формулами

$$\int d\hat{\mathbf{n}}_i = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\psi_i \int_{-1}^1 d\cos \xi_i, \quad \int d\hat{\mathbf{n}}_i \cdot \mathbf{1} = 1,$$

$$\int d\hat{\mathbf{m}}_i = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\zeta_i \int_{-1}^1 d\cos \omega_i, \quad \int d\hat{\mathbf{m}}_i \cdot \mathbf{1} = 1,$$

$$\int d\hat{\mathbf{r}}_i = \frac{1}{V} \lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^{2\pi} d\phi_i \int_{-1}^1 d\cos \theta_i \int_0^{R/\sin \theta_i} r_i^2 dr_i,$$

$$\int d\hat{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{1} = 1.$$

Намагниченность феррокомпозита в поле \mathbf{h} можно выразить через одночастичную функцию распределения $f(\hat{\mathbf{n}}_1, \hat{\mathbf{m}}_1, \hat{\mathbf{r}}_1)$ следующим образом:

$$M = \rho m \int (\hat{\mathbf{m}}_1 \cdot \hat{\mathbf{h}}) f(\hat{\mathbf{n}}_1, \hat{\mathbf{m}}_1, \hat{\mathbf{r}}_1) d\hat{\mathbf{n}}_1 d\hat{\mathbf{m}}_1 d\hat{\mathbf{r}}_1. \quad (9)$$

Далее необходимо провести вириальное разложение функции распределения (8), ограничиваясь линейными слагаемыми по $\chi_{Lp} = 8\lambda_p \phi$ и $\chi_L = 8\lambda \phi$. Процедура данного разложения подробно описана в [40].

В результате мы получаем аналитическое выражение намагниченности, учитывающее усло-

вия полимеризации ($\alpha_p, \sigma_p, \lambda_p$) и вторичное намагничивание образца при параметрах α, σ, λ :

$$M = M_{id} + \frac{\rho m}{2R(\alpha_p, \sigma_p)} \left\{ \frac{\chi_{Lp}}{2R(\alpha_p, \sigma_p)} \int_0^\pi \frac{\partial P(\alpha, \sigma, \xi_1)}{\partial \alpha} \frac{\partial P(\alpha_p, \sigma_p, \xi_1)}{\partial \alpha_p} \frac{\sin \xi_1}{P(\alpha, \sigma, \xi_1)} d\xi_1 \int_0^\pi \frac{\partial P(\alpha_p, \sigma_p, \xi_2)}{\partial \alpha_p} \sin \xi_2 d\xi_2 \right. \\ \left. + \frac{\chi_L}{2} \int_0^\pi \frac{\partial P(\alpha, \sigma, \xi_2)}{\partial \alpha} \frac{\sin \xi_2}{P(\alpha, \sigma, \xi_2)} d\xi_2 \int_0^\pi \frac{P(\alpha_p, \sigma_p, \xi_1)}{P(\alpha, \sigma, \xi_1)} \left[\frac{\partial^2 P(\alpha, \sigma, \xi_1)}{\partial \alpha^2} - \frac{1}{P(\alpha, \sigma, \xi_1)} \left(\frac{\partial P(\alpha, \sigma, \xi_1)}{\partial \alpha} \right)^2 \right] \sin \xi_1 d\xi_1 \right. \\ \left. - \frac{\chi_{Lp}}{4R^2(\alpha_p, \sigma_p)} \int_0^\pi \frac{P(\alpha_p, \sigma_p, \xi_1)}{P(\alpha, \sigma, \xi_1)} \frac{\partial P(\alpha, \sigma, \xi_1)}{\partial \alpha} \sin \xi_1 d\xi_1 \left(\int_0^\pi \frac{\partial P(\alpha_p, \sigma_p, \xi_2)}{\partial \alpha_p} \sin \xi_2 d\xi_2 \right)^2 \right\}, \quad (10)$$

$$M_{id} = \frac{\rho m}{2R(\alpha_p, \sigma_p)} \left\{ \int_0^\pi \frac{P(\alpha_p, \sigma_p, \xi_1)}{P(\alpha, \sigma, \xi_1)} \frac{\partial P(\alpha, \sigma, \xi_1)}{\partial \alpha} \sin \xi_1 d\xi_1 \right\}, \quad (11)$$

$$R(\alpha, \sigma) = \left(\frac{\text{sh } \alpha}{\alpha} \right) \int_0^1 \exp(\sigma t^2) dt,$$

$$P(\alpha, \sigma, \xi) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \exp(\sigma t^2 + \alpha t \cos \xi) I_0(\alpha \sqrt{1-t^2} \sin \xi) dt. \quad (12)$$

Заметим, что выражение (11) порядка χ_L^0 определяет намагниченность текстурированного композита без учета межчастичных взаимодействий, которое уже было вычислено в работе [39]. Таким образом, можно выделить вклад диполь-дипольных взаимодействий в статическую намагниченность:

$$\Delta M = M - M_{id}. \quad (13)$$

Начальная магнитная восприимчивость характеризует магнитный отклик феррокомпозита в малых полях и может быть определена через намагниченность (10) как

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial h} \right|_{h=0}.$$

При этом полученная функция не зависит от параметра h , однако в ней остается зависимость от поля полимеризации h_p . Данная величина отличается сильной чувствительностью к изменениям температуры образца. В ряде экспериментальных работ [41–44] была исследована начальная магнитная восприимчивость синтезированных высококонцентрированных образцов феррожидкости. При комнатной температуре наблюдались значения $\chi \sim 40$ –60, в то время как при низких температурах $T \sim 200$ –220 К начальная магнитная восприимчивость достигала

значений $\chi \sim 100$ –120 при сохранении текучести коллоида. Такой рост начальной магнитной восприимчивости связан с ослаблением теплового флуктуационного разупорядочивания в ориентациях магнитных моментов феррочастиц.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

Для апробации полученного выражения было выбрано два модельных феррокомпозита с намагниченностью насыщения магнитного материала $M_s = 480$ кА/м и константой магнитокристаллической анизотропии $K = 15$ кДж/м³. Феррокомпозит 1 состоял из частиц с диаметром магнитного ядра $d = 10$ нм, а частицы в феррокомпозите 2 обладали диаметром $d = 12$ нм. Такое, на первый взгляд, небольшое отличие в размерах частиц приводит к заметной разнице в параметрах интенсивности диполь-дипольных взаимодействий λ и параметра магнитной анизотропии σ , пропорциональных d^3 . Объемная концентрация феррочастиц была выбрана в обоих случаях $\varphi = 0.125$, так что восприимчивость Ланжвенена совпадала с параметром интенсивности диполь-дипольных взаимодействий $\chi_L \equiv \lambda$. Численные значения параметров λ и σ для модельных систем представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Численные значения параметров λ и σ , характеризующих феррокомпозит 1 ($d = 10$ нм), при разных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	-20	20	60
λ	1.808323	1.561452	1.373891
σ	2.248465	1.941507	1.708293

Таблица 2. Численные значения параметров λ и σ , характеризующих феррокомпозит 2 ($d = 12$ нм), при разных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	-20	20	60
λ	3.124781	2.69819	2.374083
σ	3.885347	3.354924	2.95193

На рис. 3 показан вклад диполь-дипольных взаимодействий в статическую намагниченность феррокомпозитов 1 и 2 при температуре полимеризации $T_p = 20^\circ\text{C}$ как функция внешнего магнитного поля h . Для первого феррокомпозита (рис. 3 а) видно, что межчастичные взаимодействия наиболее сильно проявляются в полях $h_p \sim 20$ кА/м. При этом для трех разных температур, которые обозначены синим, зеленым и красным цветом в порядке их возрастания, можно отметить небольшой сдвиг максимума кривой в сторону малых полей при понижении температуры. Это происходит потому, что зависимость от интенсивности внешнего магнитного поля h в формуле (10) входит через параметр Ланжевена α , который, в свою очередь, пропорционален $1/T$. Таким образом, чем ниже температура образца, тем больше безразмерный параметр поля α при одной и той же напряженности внешнего магнитного поля h . Это, в свою очередь, приводит к более быстрому росту намагниченности феррокомпозита с понижением температуры в координатах h . Увеличение высоты пика рассматриваемой кривой с понижением температуры связано с ростом интенсивности межчастичных взаимодействий $\lambda \sim 1/T$. Увеличение напряженности поля полимеризации h_p приводит к незначительному усилению наблюдаемых тенденций. Для второго феррокомпозита (рис. 3 б) можно отметить сдвиг пиков кривых $\Delta M/\rho t$ в область полей $h_p \sim 10$ кА/м, поскольку более крупные частицы быстрее намагничиваются и дают больший вклад на начальном участке

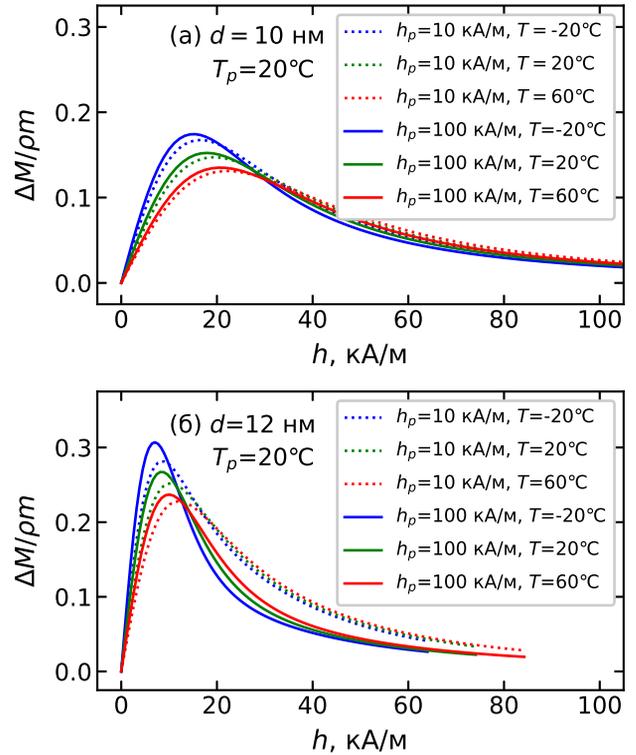


Рис. 3. Вклад диполь-дипольных взаимодействий в статическую намагниченность феррокомпозита 1 с диаметром частиц $d = 10$ нм (а) и феррокомпозита 2 с диаметром частиц $d = 12$ нм (б) как функция внешнего магнитного поля h . Температура полимеризации в обоих случаях составляла $T_p = 20^\circ\text{C}$. Пунктирные линии соответствуют значениям поля полимеризации $h_p = 10$ кА/м, сплошные линии соответствуют значениям поля полимеризации $h_p = 100$ кА/м. Синий, зеленый и красный цвета соответствуют температурам $T = -20^\circ\text{C}$, $T = 20^\circ\text{C}$ и $T = 60^\circ\text{C}$

намагниченности. Рост максимумов рассмотренных функций также вполне закономерен, поскольку интенсивность диполь-дипольных взаимодействий нарастает примерно как d^3 . Сравнивая сплошные и пунктирные линии, стоит отметить, что для второго феррокомпозита различие между ними заметно возросло. Здесь виден эффект зависимости магнитных свойств феррокомпозита, с одной стороны, от напряженности поля полимеризации h_p , а с другой стороны, от параметра магнитной анизотропии σ_p . Поскольку значение σ для второго феррокомпозита выше, то и ориентационное структурирование осей легкого намагничивания вдоль направления приложенного поля проявляется сильнее.

На рис. 4 показан вклад диполь-дипольных взаимодействий в статическую намагниченность феррокомпозитов 1 и 2 как функция поля полимериза-

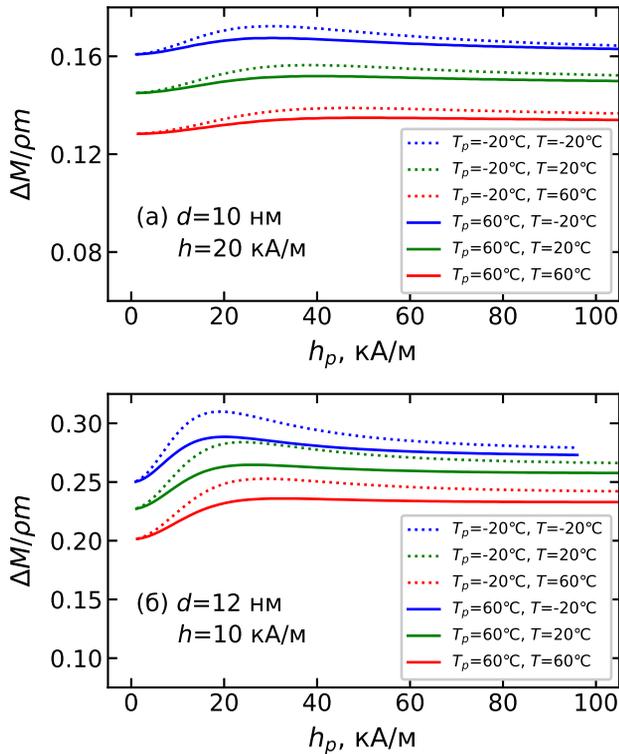


Рис. 4. Вклад диполь-дипольных взаимодействий в статическую намагниченность феррокомпозита как функция поля полимеризации h_p . Дипольная часть статической намагниченности феррокомпозита 1 с диаметром частиц $d = 10$ нм в поле $h = 20$ кА/м (а) и феррокомпозита 2 с диаметром частиц $d = 12$ нм в поле $h = 10$ кА/м (б) как функция поля полимеризации h_p . Пунктирные линии соответствуют значениям температуры полимеризации $T_p = -20^\circ\text{C}$, сплошные линии соответствуют значениям температуры полимеризации $T_p = 60^\circ\text{C}$. Синий, зеленый и красный цвета соответствуют температурам $T = -20^\circ\text{C}$, $T = 20^\circ\text{C}$ и $T = -60^\circ\text{C}$

ции h_p . При этом напряженность внешнего магнитного поля h , приложенного после полимеризации, была выбрана 20 кА/м для первого феррокомпозита и 10 кА/м для второго феррокомпозита, поскольку при этих значениях на рис. 3 наблюдались максимальные значения вклада диполь-дипольных взаимодействий в намагниченность. Для первого феррокомпозита (рис. 4 а) зависимость функции $\Delta M/\rho t$ от интенсивности поля полимеризации выражена слабо. Более ярко проявляется зависимость от температуры феррокомпозита T , которая меняется от -20 до 60°C (синий, зеленый и красный цвета). Видно, что вклад диполь-дипольных взаимодействий увеличивается с понижением как самой температуры T , так и температуры полимеризации феррокомпозита T_p . Зависимость функции $\Delta M/\rho t$ от интен-

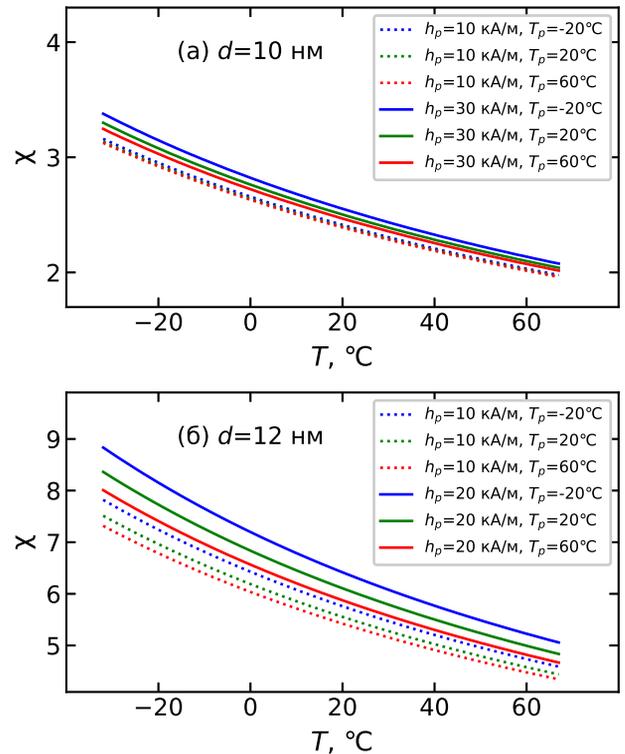


Рис. 5. Начальная магнитная восприимчивость феррокомпозита 1 с диаметром частиц $d = 10$ нм (а) и феррокомпозита 2 с диаметром частиц $d = 12$ нм (б) как функция температуры T . Пунктирные и сплошные линии для рисунка (а) соответствуют значениям поля полимеризации $h_p = 10$ кА/м и $h_p = 30$ кА/м. Пунктирные и сплошные линии для рисунка (б) соответствуют значениям поля полимеризации $h_p = 10$ кА/м и $h_p = 20$ кА/м. Синий, зеленый и красный цвета соответствуют температурам $T = -20^\circ\text{C}$, $T = 20^\circ\text{C}$ и $T = -60^\circ\text{C}$

сивности поля полимеризации для второго феррокомпозита (рис. 4 б) уже характеризуется ярко выраженным пиком в области $h_p \sim 20$ кА/м. Это говорит о том, что при выборе интенсивности поля полимеризации, близкой к этому значению, магнитный отклик синтезированного феррокомпозита будет наибольший. Также на этом рисунке можно отметить близкое поведение кривых при параметрах $T_p = -20^\circ\text{C}$, $T = 20^\circ\text{C}$ и $T_p = 60^\circ\text{C}$, $T = -20^\circ\text{C}$, начиная с $h_p > 20$ кА/м. Это явно указывает на то, что, выбирая эффективные значения температуры при полимеризации системы, можно регулировать магнитный отклик синтезированного феррокомпозита. Чем ниже температура полимеризации в процессе синтеза феррокомпозита, тем проще и быстрее будет добиться необходимых магнитных характеристик, уже не прибегая к низким температурам в процессе использования синтезированного образца.

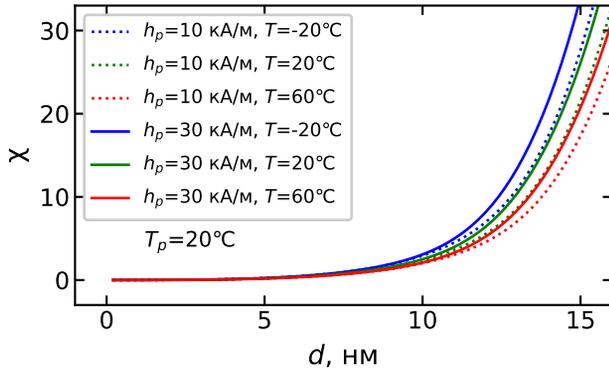


Рис. 6. Начальная магнитная восприимчивость феррокомпозита как функция диаметра СМЧ d . Пунктирные и сплошные линии соответствуют значениям поля полимеризации $h_p = 10$ кА/м и $h_p = 30$ кА/м. Синий, зеленый и красный цвета соответствуют температурам $T = -20^\circ\text{C}$, $T = 20^\circ\text{C}$ и $T = 60^\circ\text{C}$

Температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости феррокомпозитов 1 и 2 представлена на рис. 5. Видно, что понижение температуры от 60°C до -20°C увеличивает начальную магнитную восприимчивость феррокомпозита 1 (рис. 5 а) примерно в полтора раза. Изменение температуры полимеризации и напряженности поля h_p при этом слабо влияют на начальную магнитную восприимчивость первого феррокомпозита. Для феррокомпозита 2 (рис. 5 б) условия полимеризации уже позволяют несколько регулировать величину χ на всем рассмотренном диапазоне температур. Можно сделать вывод о том, что магнитные свойства мелкодисперсных феррокомпозитов значительно хуже поддаются управлению с помощью условий полимеризации. Рис. 6 показывает зависимость начальной магнитной восприимчивости от диаметра магнитных частиц в композите. Системы, состоящие из мелких частиц с диаметром до 7 нм, будут проявлять крайне слабый магнитный отклик, что делает их вовсе "неинтересными" в практическом смысле, поскольку именно на магнитных свойствах основано применение мягких магнитоактивных материалов в приложениях. Для феррокомпозитов, состоящих из частиц с диаметрами 10 нм и 15 нм, значения χ отличаются уже на порядок. Крупнодисперсные ферроколлоиды отличаются высокой интенсивностью диполь-дипольных взаимодействий и ярко выраженной магнитной анизотропией, следовательно, в момент полимеризации матрицы феррокомпозита можно добиться узкого распределения ориентаций осей магнитной анизотропии, направленных преимущественно вдоль приложенного магнитного поля.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено теоретическое исследование магнитных свойств феррокомпозита, синтезированного путем мгновенного отверждения жидкости-носителя в феррожидкости, находящейся во внешнем постоянном магнитном поле напряженностью h_p при температуре T_p . Получены аналитические формулы для статической намагниченности и начальной магнитной восприимчивости феррокомпозита с учетом как межчастичных диполь-дипольных взаимодействий, так и условий полимеризации при синтезе феррокомпозита. Диполь-дипольные взаимодействия увеличивают вероятность ориентации осей легкого намагничивания вдоль поля и уменьшают ее в направлении, перпендикулярном полю. Многочастичные корреляции наиболее сильно проявляются, когда энергия взаимодействия диполя с диполем сравнима с энергией взаимодействия диполя с полем. Для параметров, рассмотренных в статье, диполь-дипольные взаимодействия наиболее сильно проявляются при $h \lesssim 30$ кА/м в феррокомпозитах с диаметром магнитных частиц порядка 10–12 нм. Управлять интенсивностью диполь-дипольных взаимодействий возможно с помощью изменения температуры образца. Ослабление теплового флуктуационного разупорядочивания в ориентациях магнитных моментов феррочастиц приводит к более эффективному намагничиванию феррожидкости, а также выстраиванию осей легкого намагничивания вдоль приложенного магнитного поля, поскольку неелевская энергия взаимодействия начинает преобладать над тепловой с понижением температуры в системе. На текстуру осей легкого намагничивания, формирующуюся в феррокомпозите, прямым образом влияет также и напряженность магнитного поля, при котором происходит полимеризация системы. Вторичное намагничивание синтезированного феррокомпозита в том же направлении, в каком действовало приложенное магнитное поле при полимеризации жидкости-носителя, является наиболее выгодным с точки зрения интенсивности магнитных свойств образца. Теория, предложенная в данной работе, позволяет прогнозировать магнитный отклик феррокомпозитов в зависимости от параметров системы и условий синтеза. Это обеспечивает теоретическую основу для производства феррокомпозитов с нужной реакцией на заданное магнитное поле.

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС», проект №22-1-2-37-1.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Yoshida, N. B. Othman, T. Tsubaki et al., IEEE Trans. Magn. **48**, 3788 (2012).
2. D. Eberbeck, F. Wiekhorst, S. Wagner et al., Appl. Phys. Lett. **98**, 182502 (2011).
3. A. G. Kolhatkar, A. C. Jamison, D. Litvinov et al., Int. J. Mol. Sci. **14**, 15977 (2013).
4. L. Rodriguez-Arco, I. A. Rodriguez, V. Carriel et al., Nanoscale **8**, 8138 (2016).
5. T. I. Becker, Y. L. Raikher, O. V. Stolbov et al., Smart Mater. Struct. **26**, 095035 (2017).
6. L. A. Makarova, T. A. Nadzharyan, Yu. A. Alekhina et al., Smart Mater. Struct. **26**, 095054 (2017).
7. T. Yoshida, Y. Matsugi, N. Tsujimura et al., J. Magn. Magn. Mater. **427**, 162 (2017).
8. N. E. Kazantseva, I. S. Smolkova, V. Babayan et al., Nanomaterials **11**, 3402 (2021).
9. F. Campos, A. B. Bonhome-Espinosa, R. Carmona et al., Mater. Sci. Eng., C **118**, 111476 (2021).
10. A. Sharma, D. Mangla, H. Shehnaz et al., J. Environ. Manage. **306**, 114483 (2022).
11. S. Behrens, Nanoscale **3**, 877 (2011).
12. A. Dobroserdova, M. Schüumann, D. Borin et al., Soft Matter. **18**, 496 (2022).
13. B. Elder, R. Neupane, E. Tokita et al., Adv. Mater. **32**, 1907142 (2020).
14. G. V. Stepanov, D. Y. Borin, A. V. Bakhtiarov et al., Phys. Sci. Rev. (2020).
15. R. I. Baron, G. Biliuta, V. Socoliuc et al., Polymers **13**, 1693 (2021).
16. T. Krasia-Christoforou, V. Socoliuc, K. D. Knudsen et al., Nanomaterials **10**, 2178 (2020).
17. N. Y. Mikhailin, Y. M. Galperin, V. I. Kozub et al., JETP **128**, 761 (2019).
18. G. Filipcsei, I. Csetneki, A. Szilágyi et al., Adv. Polym. Sci. **206**, 137 (2007).
19. S. Abramchuk, E. Kramarenko, G. Stepanov et al., Polym. Adv. Technol. **18**, 883 (2007).
20. M. Deuffhard, D. Eberbeck, P. Hietschold et al., PCCP **21**, 14654 (2019).
21. S. Ikhaddalene, F. Zibouche, A. Ponton et al., Period. Polytech. Chem. Eng. **65**, 378 (2021).
22. R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Courier Corporation (2013).
23. E. A. Elfimova and A. O. Ivanov, JETP **111**, 146 (2010).
24. Yu. E. Nekhoroshkova, O. A. Goldina, P. J. Camp et al., JETP **118**, 442 – 456 (2014).
25. A. L. Elrefai, T. Sasayama, T. Yoshida et al., IEEE Trans. Magn. **57**, 9201021 (2021).
26. D. Borin, G. Stepanov, A. Musikhin et al., EPJST (2022).
27. D. Borin, Philos. Trans. R. Soc. A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **378**, 0256 (2020).
28. Yu. L. Raikher, J. Magn. Magn. Mater. **39**, 11 (1983).
29. A. Yu. Zubarev, Phys. Rev. E **98**, 032610 (2018).
30. J. Dieckhoff, D. Eberbeck, M. Schilling et al., J. Appl. Phys. **119**, 043903 (2016).
31. E. A. Elfimova, L. Y. Iskakova, A. Y. Solovyova et al., Phys. Rev. E **104**, 054616 (2021).
32. E. A. Elfimova, A. O. Ivanov, and P. J. Camp, Nanoscale **11**, 21834 (2019).
33. K. Enpuku and T. Yoshida, AIP Adv. **11**, 125123 (2021).
34. S. Draack, T. Viereck, F. Nording et al., J. Magn. Magn. Mater. **474**, 570 (2019).
35. P. M. Déjardinn, J. Appl. Phys. **110**, 113921 (2011).
36. A. V. Ambarov, V. S. Zverev, and E. A. Elfimova, J. Magn. Magn. Mater. **497**, 166010 (2020).
37. A. V. Ambarov, V. S. Zverev, and E. A. Elfimova, Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. **28**, 085009 (2020).
38. A. L. Elrefai, K. Enpuku, and T. Yoshida, J. Appl. Phys. **129**, 093905 (2021).
39. A. Yu. Solovyova, E. A. Elfimova, and A. O. Ivanov, Phys. Rev. E **104**, 064616 (2021).
40. D. I. Radushnov, A. Yu. Solovyova, and E. A. Elfimova, Nanoscale (2022).
41. A. F. Pshenichnikov and A. V. Lebedev, J. Chem. Phys. **121**, 5455 (2004).
42. A. F. Pshenichnikov and A. V. Lebedev, Colloid J. **67**, 189 (2005).
43. A. V. Lebedev, Colloid J. **72**, 815 (2010).
44. A. V. Lebedev, Colloid J. **76**, 334 (2014).

МАГНИТОУПРУГОСТЬ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОЙ ПОДСИСТЕМЫ В КРИСТАЛЛАХ ТИПА $A^{II}B^{VI}$, ДОПИРОВАННЫХ ХРОМОМ

М. Н. Сарычев ^a, И. В. Жевстовских ^{a,b}, Ю. В. Коростелин ^c, В. Т. Суриков ^d,

Н. С. Аверкиев ^e, В. В. Гудков ^{f*}

^a Уральский федеральный университет
620002, Екатеринбург, Россия

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

^c Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия

^d Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

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

^f Уральский федеральный университет
620002, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 21 июля 2022 г.,
после переработки 10 августа 2022 г.
Принята к публикации 28 августа 2022 г.

Представлены результаты исследования влияния внешнего магнитного поля на комплексные модули упругости кристаллов со структурой сфалерита ($ZnSe$) и вюрцита ($CdSe$), допированных ионами Cr^{2+} малой концентрации. Измерения выполнялись на частотах 26–32 МГц при температуре 1.4 К. Двухвалентные катионы хрома в кристаллах типа $A^{II}B^{VI}$ имеют трехкратное орбитальное вырождение в основном состоянии и, находясь в тетраэдрическом окружении, образуют ян-теллеровские комплексы, описываемые в рамках $T \otimes (e + t_2)$ -задачи и обладающие глобальными минимумами адиабатического потенциала тетрагональной симметрии. Установлено, что в кристалле $ZnSe:Cr^{2+}$ магнитное поле, направленное вдоль осей $[001]$ и $[110]$, влияет на модуль $(c_{11} - c_{12})/2$ и не изменяет модуль c_{44} , в то время как в кристалле $CdSe:Cr^{2+}$ оба исследованных модуля, c_{55} и c_{66} , являющихся аналогами c_{44} и $(c_{11} - c_{12})/2$, зависят от магнитного поля при его ориентации вдоль осей $[10\bar{1}0]$ и $[2\bar{1}\bar{1}0]$, соответственно. Интерпретация обнаруженного аномального поведения упругих модулей от магнитного поля дана в рамках модели с учетом кристаллического поля, вибронного и спин-орбитального взаимодействий и с учетом вклада ян-теллеровской подсистемы в изотермические модули, определенные при постоянной магнитной индукции. Получено хорошее согласие с экспериментальными зависимостями упругих модулей в сильных магнитных полях и показано, что немонотонное поведение в слабых полях, ниже 2 Тл, должно определяться зависимостью времени релаксации от магнитного поля.

Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума
«Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.

DOI: 10.31857/S0044451023010121

EDN: NOEQDS

1. ВВЕДЕНИЕ

Применение легированных кристаллов в оптоэлектронике, спинтронике и вычислительной технике обуславливает интерес к изучению их фундамен-

* E-mail: e-mail: v.v.gudkov@urfu.ru

тальных свойств. Кристаллы с малой концентрацией искусственно введенных примесей представляют самостоятельный интерес, поскольку, в силу больших расстояний между примесными ионами, они являются системой невзаимодействующих между собой объектов микроскопических размеров, а значит, обладающих квантовомеханическими свойствами. Такие объекты могут подвергаться индивидуальному воздействию и сохранять свое состояние определенное время, что делает их перспективными в плане применения, в том числе и в квантовых компьютерах. В случае орбитального вырождения основного состояния примесного иона в кристалле наблюдается эффект Яна – Теллера (ЯТ). Таким образом, объектом исследования становится уже не отдельный ион, а комплекс, который в своем составе содержит, как минимум, еще и ближайшее окружение и имеет сложную систему энергетических уровней [1–3]. Кристаллы типа $A^{IV}B^{VI}$ со структурой сфалерита (кубическая фаза) или вюрцита (гексагональная фаза) обладают еще и пьезоэлектрическими свойствами [4], что обуславливает повышенный интерес к исследованию их свойств.

Традиционно примесные ЯТ-кристаллы изучаются оптическими и магниторезонансными методами [5, 6]. Методы физической акустики [7, 8] менее распространены, хотя первые работы по изучению проявления эффекта ЯТ в ультразвуковом эксперименте, насколько нам известно, были опубликованы в 60-х годах прошлого столетия (см. обзор [2]).

В работах [9, 10] была установлена релаксационная природа [11] аномалий поглощения и дисперсии ультразвука, связанных с проявлением эффекта ЯТ, и предложены механизмы релаксации системы ЯТ-комплексов [12]. В более поздних работах было показано, что ультразвуковые методы дают возможность получать полезную информацию об основном состоянии ЯТ-комплекса, а именно, выявлять симметричные свойства экстремумов (глобальных минимумов и седловых точек) адиабатического потенциала (АП), определять значения констант вибронной связи, энергий ЯТ-стабилизации и координат экстремумов АП, заданного в системе симметризованных координат.

Поглощение и дисперсия ультразвуковых волн в кристалле описываются динамическим (зависящим от частоты) тензором модулей упругости, компоненты которого являются комплексными величинами. Аномалии релаксационной природы явным образом зависят от разности компонент нерелаксированного c_{ij}^u и релаксированного c_{ij}^r модулей, а также параметром временной (частотной) дисперсии $\omega\tau$, где

ω — циклическая частота, а τ — время релаксации [13]. Здесь и далее используются обозначения Фогта для тензорных компонент (см, например, [8], стр. 30). По сути это адиабатические и изотермические модули, соответственно. Адиабатические модули можно положить равными нулю [2]. Выражения для изотермических модулей для тетраэдрических комплексов в кристалле со структурой вюрцита были получены и приведены в работе [14], а для тетраэдрических комплексов в кристалле со структурой сфалерита они должны быть такими же, как для кубических комплексов в кристалле со структурой флюорита [15, 16].

Магнитоупругим свойствам ЯТ-кристаллов посвящен ряд работ, ссылки на которые можно найти, например, в работах [17, 18], в основном посвященных кооперативному эффекту ЯТ. В то же время в [17] имеется и глава, где рассмотрены изолированные ЯТ-центры. В ней отмечается, что учет даже слабых возмущений в виде упругих напряжений или внешних полей может локализовать систему в определенном минимуме АП. В принципе, этот вывод вполне естественный, поскольку возмущение понижает симметрию задачи. Однако в данной работе наибольшее внимание уделено все же не изолированным, а взаимодействующим между собой ЯТ-центрам, хоть и разделенным определенным расстоянием, и обсуждаются механизмы взаимодействий, способных привести к некоторым коллективным явлениям.

Влияние магнитного поля на поглощение ультразвука в разбавленных магнитных полупроводниках представлено в весьма немногочисленных работах. К ним можно отнести магнитоакустические исследования в кристалле GaAs:Mn [19], однако мы не знаем результатов продолжения работ в этом направлении, хотя изучение роли магнетизма в формировании ЯТ-комплексов является предметом исследований и в настоящее время [20, 21]. Что касается кристаллов $A^{IV}B^{VI}$, допированных примесями переходных элементов, немонотонные зависимости поглощения и скорости ультразвуковых волн от магнитного поля были обнаружены в ZnSe:Cr²⁺ [22] и интерпретированы в рамках $T \otimes e$ -задачи эффекта ЯТ в работах [23, 24]. Однако проведенные дополнительные исследования показали, что более правильная интерпретация должна быть построена на основе линейной $T \otimes (e + t_2)$ -задачи эффекта ЯТ. Такой подход позволяет описать наблюдаемые зависимости поглощения ультразвука от магнитного поля в рамках феноменологического описания без рассмотрения резонансных переходов, кото-

рые при использованных в эксперименте частотах и температурах малоэффективны по сравнению с туннельными. В данной работе представлены результаты экспериментальных магнитоакустических исследований кристаллов $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$, дана их интерпретация с учетом кристаллического поля, вибронного и спин-орбитального взаимодействий на основе модели, учитывающей ЯТ-вклад в изотермические модули, определенные при постоянной магнитной индукции.

2. ВКЛАД ЯТ-ПОДСИСТЕМЫ В МОДУЛИ УПРУГОСТИ

При проведении ультразвуковых исследований измеряются изменения амплитуды и фазы сигнала после прохождения волны через образец от внешнего параметра (температуры, магнитного поля). Из этих данных определяются изменения поглощения $\Delta\alpha$ и фазовой скорости Δv ультразвуковой волны. В некоторых случаях обсуждение удобнее вести в терминах динамических комплексных модулей упругости c . Если пространственную и временную зависимости переменных величин записать в виде $\exp[i(\omega t - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r})]$, а комплексный волновой вектор определить как $\mathbf{k} = (\omega/v - i\alpha)\mathbf{e}_k$, то при малых изменениях величин справедливо соотношение

$$\frac{\Delta c}{c_0} = 2 \left(\frac{\Delta v}{v_0} + i \frac{\Delta\alpha}{k_0} \right), \quad (1)$$

где $k_0 = \omega/v_0$, $v_0 = v(B_0)$, $\Delta v = v(B) - v_0$, $\Delta c = c(B) - c_0$, $c_0 = c(B_0)$, $\Delta\alpha = \alpha(B) - \alpha_0$, $\alpha_0 = \alpha(B_0)$, B_0 — некоторое фиксированное значение магнитной индукции B .

Выражение для относительного вклада ЯТ-подсистемы c_{ij}^{JT}/c_0 в компоненты динамического модуля упругости для случая, когда этот вклад имеет релаксационную природу, имеет вид

$$\frac{c_{ij}^{JT}}{c_0} = \frac{(c_{ij}^{JT})^{T,B}}{c_0} \frac{1 - i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (2)$$

где $(c_{ij}^{JT})^{T,B}$ — изотермический вклад ЯТ-подсистемы в модули упругости, определенный при постоянной магнитной индукции (пьезоэлектричество в данной работе мы не рассматриваем).

Выражение для изотермического вклада в модули упругости следует из общего определения ([25], §10) как производной от плотности свободной энергии:

$$(c_{ij})^{T,B} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right)_{\varepsilon \rightarrow 0}, \quad (3)$$

где ε_i — компоненты тензора деформаций. Вклад ЯТ-подсистемы \mathcal{F}^{JT} определяется статистической суммой Z ([26], §31)

$$\mathcal{F}^{JT} = -nk_B T \ln Z, \quad (4)$$

$$Z = \sum_{i=1}^m \exp \left(-\frac{\Delta E_i}{k_B T} \right), \quad (5)$$

где n — концентрация ЯТ-комплексов, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. В результате получаем

$$(c_{ij}^{JT})^{T,B} = -nk_B T \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right)_{\varepsilon \rightarrow 0}. \quad (6)$$

Глобальные минимумы ЯТ-комплексов в кристаллах $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ имеют тетрагональную симметрию [6, 14, 23]. В системе координат, связанной с ЯТ-комплексом, изменения энергии комплекса, обусловленные деформациями вдоль кубических осей 1, 2, 3, и с учетом влияния магнитного поля можно записать следующим образом:

$$\Delta E_1 = F_E a \varepsilon_1 + \mathcal{E}_1(\mathbf{B}), \quad (7)$$

$$\Delta E_2 = F_E a \varepsilon_2 + \mathcal{E}_2(\mathbf{B}), \quad (8)$$

$$\Delta E_3 = F_E a \varepsilon_3 + \mathcal{E}_3(\mathbf{B}), \quad (9)$$

где a — ребро куба, в который вписан тетраэдрический ЯТ-комплекс. Первые слагаемые в уравнениях (7)–(9) описывают изменения потенциальной энергии в i -м минимуме АП, вызванные деформациями ε_i , созданными ультразвуковой волной. В данном случае индекс « i » нумерует минимумы АП и энергии, зависящие от магнитного поля, но в то же время указывает на тип деформаций:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{xx}, \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_{yy}, \quad \varepsilon_3 = \varepsilon_{zz}.$$

Отметим, что при обсуждении процессов релаксации в уравнения (7)–(9) мы включаем лишь самые нижние уровни из всего набора \mathcal{E}_i . Выражения для \mathcal{E}_i получены с помощью гамильтониана

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cf} + \mathcal{H}_{JT} + \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_B, \quad (10)$$

содержащего тетраэдрическое (кубическое) кристаллическое поле \mathcal{H}_{cf} и слагаемые, учитывающие статические ЯТ-деформации \mathcal{H}_{JT} , спин-орбитальное взаимодействие \mathcal{H}_{so} и энергию Зеемана \mathcal{H}_B . Графики зависимостей $\mathcal{E}_i(\mathbf{B})$ приведены в работах [6, 27, 28]. Далее нам надо отдельно рассмотреть ЯТ-комплексы CrSe_4 в $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$, так как, во-первых, количество независимых компонент тензора упругих модулей различается в кубическом и гексагональном кристаллах, а во-вторых, ЯТ-вклады в модули упругости имеют разные выражения из-за различ-

ной ориентации комплексов относительно главных кристаллографических осей.

2.1. ЯТ-комплекс в матрице ZnSe

Отличные от нуля изотермические ЯТ-вклады в компоненты тензора упругих модулей, заданные в декартовой системе координат, которая совпадает с главными осями кубического кристалла (рис. 1, 2), рассчитанные с использованием уравнений (7)–(9), имеют вид

$$(c_{11}^{JT})^{T,B} = -\frac{nF_E^2 a^2 \exp(-\mathcal{E}_1/k_B T) \sum_{i=2}^3 \exp(-\mathcal{E}_i/k_B T)}{k_B T \left(\sum_{i=1}^3 \exp(-\mathcal{E}_i/k_B T) \right)^2}, \quad (11)$$

$$(c_{12}^{JT})^{T,B} = \frac{nF_E^2 a^2 \exp(-\mathcal{E}_1/k_B T) \exp(-\mathcal{E}_2/k_B T)}{k_B T \left(\sum_{i=1}^3 \exp(-\mathcal{E}_i/k_B T) \right)^2}. \quad (12)$$

В кубическом кристалле имеется еще один независимый модуль c_{44} , но для ЯТ-комплекса с тетрагональными глобальными минимумами АП $(c_{44}^{JT})^T = 0$ и влияние магнитного поля на этот модуль не было обнаружено. В нашей работе использовались поперечные волны, распространяющиеся вдоль кристаллографической оси $[110]$ и поляризованные вдоль $[1\bar{1}0]$. Фазовая скорость и поглощение этой моды определяются тетрагональным модулем $c_E = (c_{11} - c_{12})/2$. Вклад ЯТ-подсистемы в модуль, определенный при постоянных T, B , исходя из уравнений (11) и (12) будет иметь следующий вид:

$$(c_E^{JT})^{T,B} = -\frac{nF_E^2 a^2 \exp(-\mathcal{E}_1/k_B T) \times 2 \exp(-\mathcal{E}_2/k_B T) + \exp(-\mathcal{E}_3/k_B T)}{2k_B T \left(\sum_{i=1}^3 \exp(-\mathcal{E}_i/k_B T) \right)^2}. \quad (13)$$

Для дальнейшего анализа выделим зависимость от энергий \mathcal{E}_i в виде отдельного множителя χ :

$$(c_E^{JT})^{T,B} = -\frac{nF_E^2 a^2}{2k_B T} \chi. \quad (14)$$

Отметим некоторые предельные значения χ . В нулевом поле $\mathcal{E}_i = 0$, $\chi = 1/3$. Будем считать, что все $\mathcal{E}_i < 0$. Если $|\mathcal{E}_3| \gg |\mathcal{E}_2|, |\mathcal{E}_1|$, то $\chi = 0$. Если $|\mathcal{E}_3| \ll |\mathcal{E}_2| = |\mathcal{E}_1|$, то $\chi = 1/2$. Таким образом, в синглетном основном состоянии изотермический модуль равен нулю (что естественно в силу отсутствия

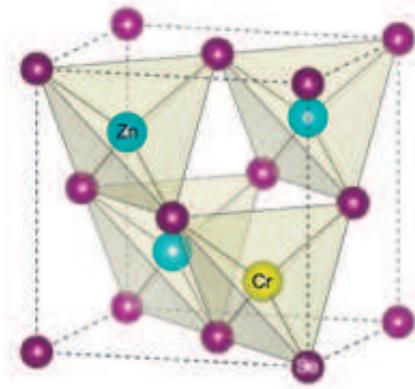


Рис. 1. Кристаллическая решетка типа сфалерита с ионом хрома, замещающим ион металла в тетраэдрическом окружении

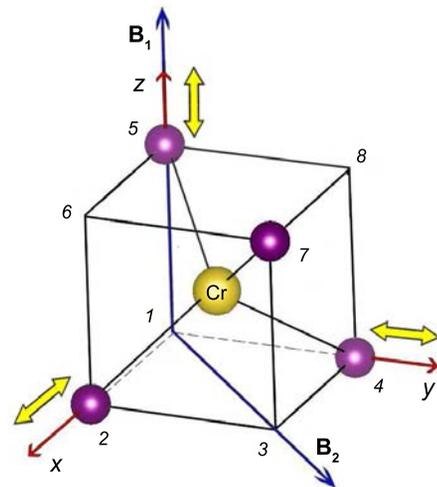


Рис. 2. Положение комплекса $CrSe_4$ в декартовой системе координат, связанной с кристаллической решеткой в матрице ZnSe. Двойными стрелками показаны возможные тетрагональные искажения, обусловленные ЯТ-эффектом

релаксации), а в двукратно вырожденном состоянии модуль увеличивается в $3/2$ раза относительно значения в нулевом поле.

В процессе эксперимента измеряются магнитополевые зависимости поглощения и скорости ультразвуковых волн, которые можно пересчитать в изменения мнимых и действительных составляющих динамических модулей упругости, используя уравнение (1). При этом речь идет о физических величинах, характеризующих кристалл в целом. ЯТ-подсистема вносит аддитивный вклад в плотность свободной энсостоянии энергии, а следовательно, и в модули упругости как производные от нее по деформациям, а значит, и в поглощение и фазовую скорость ультразвуковых волн. ЯТ-вклад, представлен-

ный уравнением (2), необходимо выделить из экспериментальных данных, поскольку именно он описывается выражением, содержащим параметры, характеризующие ЯТ-подсистему, которые и являются предметом исследования. Для нас важен модуль c_E , который представим в виде суммы ЯТ-вклада и фонового модуля:

$$c_E = c_E^{JT} + c_E^b. \quad (15)$$

Очевидно, что в кристалле, содержащем малое количество примесей, $\text{Re}c_E^b \gg \text{Re}|c_E^{JT}|$. В то же время величина $\text{Im}c_E^b$ при низких температурах может быть пренебрежимо мала, а поглощение, обусловленное ЯТ-подсистемой, имеет не малую величину, как это было установлено в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ [29]. В этом соединении пик релаксационного поглощения на частоте 54 МГц наблюдался при температуре $T \approx 9$ К, а величина энергии активации V_0 составляла 87 см^{-1} . В $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ пик поглощения на этой же частоте наблюдался при $T \approx 12$ К [30]. Поглощение ультразвука α при низких температурах обусловлено туннельным механизмом. Этот механизм обеспечивает скорость релаксации τ_t^{-1} , пропорциональную первой степени температуры [12]. При низких температурах фактор $\omega\tau \gg 1$, а $\alpha \propto (c_{ij}^{JT})^T \tau^{-1}$. Линейная по температуре скорость релаксации и обратный по температуре изотермический модуль приводят к тому, что зависимость от температуры исчезает, и даже в пределе нулевой температуры мы имеем конечный уровень поглощения ультразвука. Это обстоятельство экспериментально установлено недавно [29]. Оно не было учтено в более ранних публикациях по исследованию эффекта ЯТ в $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$, что приводило к завышенному низкотемпературному значению времени релаксации (как выяснилось, более чем на порядок) и заниженному значению энергии активации [23, 30, 31].

2.2. ЯТ-комплекс в матрице CdSe

Выражения для изменений энергий ЯТ-комплекса, вызванных ультразвуковой волной, в кристалле со структурой вюрцита, заданного в декартовой системе координат, совпадающей с главными осями гексагонального кристалла (рис. 3), получены в работе [14]. С учетом энергии в магнитном поле они примут вид

$$\Delta E_1 = F_E a_h \left(\frac{\sqrt{2}}{3} \varepsilon_1 + \frac{1}{3\sqrt{2}} \varepsilon_3 - \frac{1}{3} \varepsilon_5 \right) + \mathcal{E}_1^h(\mathbf{B}), \quad (16)$$

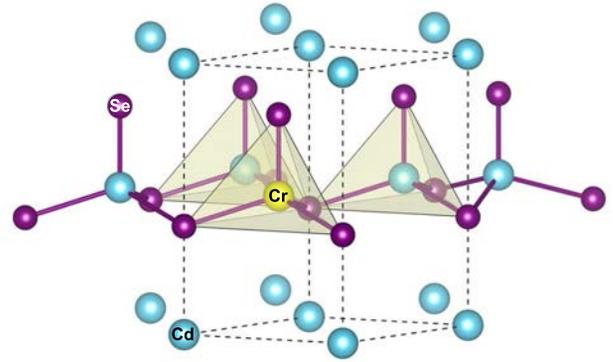


Рис. 3. Кристаллическая решетка типа вюрцита с ионом хрома, замещающим ион металла в тетраэдрическом окружении

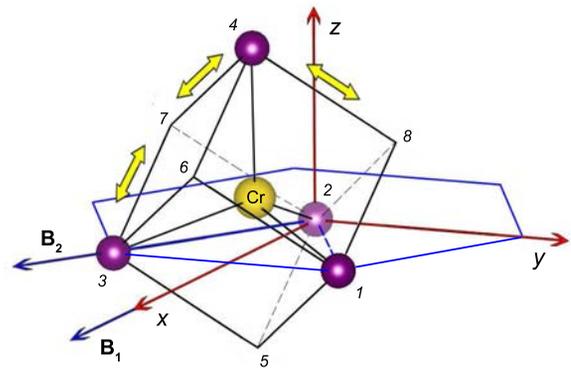


Рис. 4. Положение комплекса CrSe_4 в декартовой системе координат, связанной с кристаллической решеткой в матрице CdSe. Двойными стрелками показаны возможные тетрагональные искажения, обусловленные эффектом ЯТ

$$\Delta E_2 = F_E a_h \left(\frac{1}{6\sqrt{2}} \varepsilon_1 + \frac{1}{2} \varepsilon_2 + \frac{1}{3\sqrt{2}} \varepsilon_3 + \frac{1}{2\sqrt{3}} \varepsilon_4 + \frac{1}{6} \varepsilon_5 - \frac{1}{2\sqrt{6}} \varepsilon_6 \right) + \mathcal{E}_2^h(\mathbf{B}), \quad (17)$$

$$\Delta E_3 = F_E a_h \left(\frac{1}{6\sqrt{2}} \varepsilon_1 + \frac{1}{2} \varepsilon_2 + \frac{1}{3\sqrt{2}} \varepsilon_3 - \frac{1}{2\sqrt{3}} \varepsilon_4 + \frac{1}{6} \varepsilon_5 + \frac{1}{2\sqrt{6}} \varepsilon_6 \right) + \mathcal{E}_3^h(\mathbf{B}), \quad (18)$$

где a_h — постоянная решетки, равная диагонали грани куба, в который вписан тетраэдр (рис. 4), а \mathcal{E}_i^h — энергии, зависящие от магнитного поля и заданные в системе координат, связанной с ЯТ-комплексом, а не с главными осями кристалла. По-прежнему тензор деформаций задается в декартовой системе координат, связанной с главными осями кристалла: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ определены ранее, а $\varepsilon_4 = \varepsilon_{yz}, \varepsilon_5 = \varepsilon_{xz}, \varepsilon_6 = \varepsilon_{xy}$. Из уравнений (16), (17) видно, что деформации типа ε_3 одинаково изменяют энергию комплекса. Поэтому продольная мода, распространя-

няющаяся вдоль оси z , не вносит неравновесность в ЯТ-подсистему, и аномалии релаксационной природы в поглощении и скорости этой моды должны отсутствовать. Напротив, в дисперсии и поглощении всех остальных мод аномалии релаксационной природы, связанные с проявлением эффекта ЯТ, наблюдаются. Кроме того, можно ожидать влияния магнитного поля на упругие модули $(c_{ij}^{JT})^{T,B}$, а значит, и на динамические модули.

Нами были выполнены измерения поглощения и скорости нормальных мод, связанных с модулями c_{55} и c_{66} , являющимися аналогами c_{44} и $(c_{11} - c_{12})/2$. Это поперечные волны, распространяющиеся вдоль оси x и поляризованные вдоль осей z и y , соответственно (рис. 4). Выражения для модулей, полученные с помощью уравнений (5), (6), (16)–(18), имеют вид

$$(c_{55}^{JT})^{T,B} = -\frac{nF_E^2 a_h^2}{4k_B T} \exp\left(\frac{-\mathcal{E}_1^h}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{-\mathcal{E}_2^h}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-\mathcal{E}_3^h}{k_B T}\right) \right] \left[\sum_{i=1}^3 \exp\left(\frac{-\mathcal{E}_i^h}{k_B T}\right) \right]^{-2}, \quad (19)$$

$$(c_{66}^{JT})^{T,B} = -\frac{nF_E^2 a_h^2}{24k_B T} \left[\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_1^h + \mathcal{E}_2^h}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_1^h + \mathcal{E}_3^h}{k_B T}\right) + 4 \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_2^h + \mathcal{E}_3^h}{k_B T}\right) \right] \times \left[\sum_{i=1}^3 \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_i^h}{k_B T}\right) \right]^{-2}. \quad (20)$$

3. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$ были выращены в Физическом институте им. П. Н. Лебедева РАН газотранспортным методом [32]. Анализ состава исследуемых кристаллов выполнялся в Институте химии твердого тела УрО РАН с помощью ELAN 9000 ICPMS (Perkin-Elmer SCIEX). Измерения проводились на двух образцах $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ с концентрациями примеси хрома $n_1 = 3.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $n_2 = 1.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и образце $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$ с концентрацией хрома $n_3 = 1.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Ультразвуковые измерения проводились в Лаборатории сильных магнитных полей (Дрезден) с использованием установки, работающей по принципу перестраиваемого по частоте высокочастотного моста. Для генерации и регистрации ультразвуковых колебаний использовались резонансные пьезопреобразователи, изготовленные из ниобата лития. Погрешности измерений

относительных изменений действительной и мнимой составляющих упругих модулей определяются погрешностями измерений частоты и амплитуды сигнала. При измерении частоты порядка 30 МГц с точностью до 100 Гц и амплитуды порядка 1 В с точностью до 1 мВ в исследованных кристаллах обеспечивалась погрешность измерений составляющих $\Delta c/c_0$ не хуже 10^{-6} . Зависимости от внешнего магнитного поля действительной и мнимой составляющих тетрагонального модуля кристалла $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ приведены на рис. 5. Отметим, что ни на температурных, ни на магнитолевых зависимостях тригонального модуля c_{44} аномалий, характерных для эффекта ЯТ, не было обнаружено.

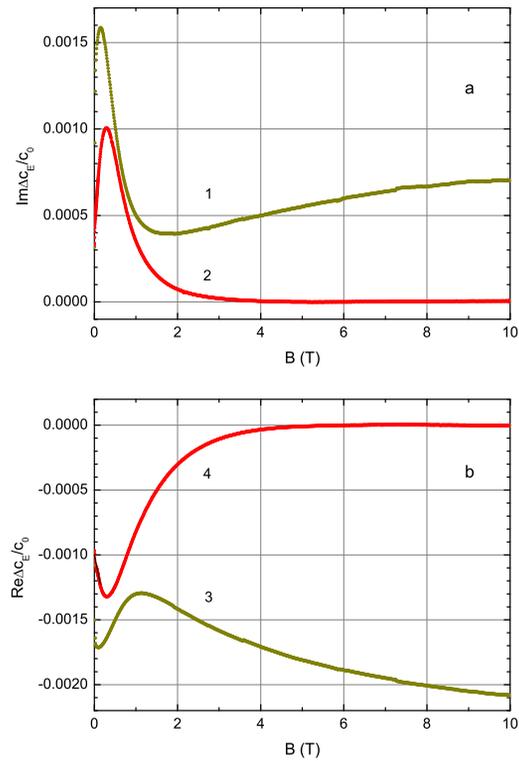


Рис. 5. $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$. Зависимости изменений мнимой и действительной составляющих модуля c_E от магнитной индукции B при температуре $T = 1.4 \text{ К}$. Измерения выполнялись с помощью нормальной моды с волновым вектором $\mathbf{k} \parallel [110]$ и вектором смещений $\mathbf{u} \parallel [1\bar{1}0]$. Кривые 1, 3 — $B \parallel [110]$, кривые 2, 4 — $B \parallel [001]$. $n_1 = 3.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $\omega/2\pi = 29.2 \text{ МГц}$. $\Delta c_E(B) = c_E(B) - c_0$, $c_0 = c_E(B_0)$, $B_0 = 10 \text{ Тл}$ при $B \parallel [001]$

В кристалле $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$ измерения выполнялись с использованием поперечных волн, распространяющихся вдоль оси $[10\bar{1}0]$, в одном случае поляризованной вдоль $[0001]$ (модуль c_{55}), а в другом — вдоль $[\bar{1}2\bar{1}0]$ (c_{66}). Вектор магнитной индукции \mathbf{B} в первом случае был параллелен волновому вектору \mathbf{k} , а во

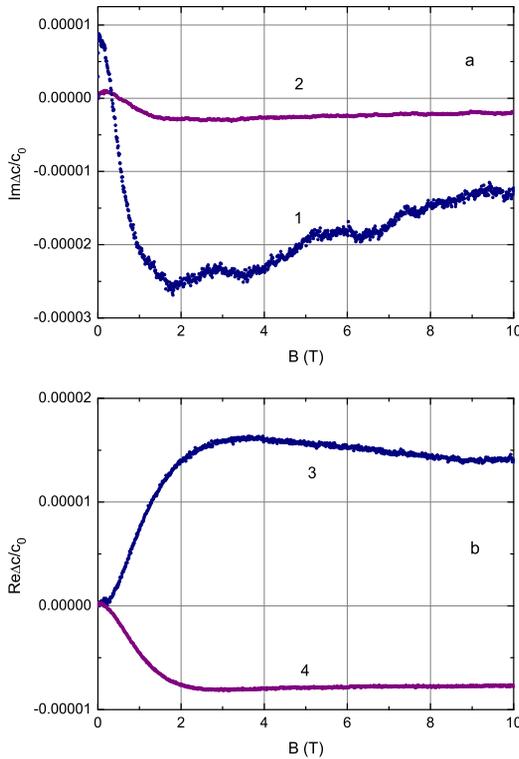


Рис. 6. $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$. Зависимости изменений мнимой и действительной составляющих модулей c_{55} и c_{66} от магнитной индукции B при температуре $T = 1.4\text{ К}$. Кривые 1, 3 — модуль c_{66} , $B\parallel[2\bar{1}\bar{1}0]$ (вдоль диагонали грани куба 2–3). Измерения выполнялись с помощью нормальной моды с волновым вектором $\mathbf{k}\parallel[10\bar{1}0]$ и вектором смещений $\mathbf{u}\parallel[\bar{1}2\bar{1}0]$, $\omega/2\pi = 31.54\text{ МГц}$. Кривые 2, 4 — модуль c_{55} , $B\parallel[10\bar{1}0]$. Измерения выполнялись с помощью нормальной моды с волновым вектором $\mathbf{k}\parallel[10\bar{1}0]$ и вектором смещений $\mathbf{u}\parallel[0001]$. $\omega/2\pi = 26.45\text{ МГц}$. $\Delta c(B) = c(B) - c_0$, $c_0 = c(0)$

втором — $B\parallel[2\bar{1}\bar{1}0]$. Результаты измерений приведены на рис. 6.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее важным результатом работы является то, что в кристалле $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$ обнаружена и исследована зависимость упругих модулей от магнитного поля. Обнаруженные магнитополевые аномалии внешне похожи на те, что ранее наблюдались в $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$, детально изучены в настоящей работе и даже области немонотонных зависимостей компонент динамических модулей упругости совпадают. Отметим, что заранее быть уверенным, что эффект ЯТ проявится и в магнитополевых зависимостях модулей в кристалле $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$ не представлялось возможным, поскольку в исследованных нами кристаллах флюоритов, легированных $3d$ -ионами, в том числе и Cr^{2+} , таких зависимостей не наблю-

далось даже при больших значениях концентрации ЯТ-ионов. В кристалле со структурой сфалерита ЯТ-комплекс расположен так, что оси куба, в который вписывается комплекс, совпадают с кристаллографическими осями, поэтому анализ проявления эффекта ЯТ в магнитном поле более прост, с чего и имеет смысл начать.

4.1. $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$

В работах [5, 6] было показано, что в этом кристалле зависимость энергетических уровней ионов определяется тем, в каком направлении ориентировано магнитное поле относительно статических ЯТ-деформаций. В кристаллах со структурой сфалерита глобальные минимумы АП ЯТ-комплекса имеют тетрагональную симметрию, поэтому деформации комплекса ориентированы вдоль кубических осей матрицы. Выше на рис. 2 эти возможные деформации показаны двойными стрелками. Внешнее магнитное поле расщепляет энергетические уровни. Релаксация в системе ЯТ-комплексов происходит с участием самых низколежащих состояний, изменение энергии которых показано на рис. 7. Модуль c_E связан с нормальной модой, распространяющейся вдоль оси $[110]$ и поляризованной вдоль оси $[\bar{1}\bar{1}0]$. Такая мода создает деформации $\varepsilon_E \propto \varepsilon_1 - \varepsilon_2$:

$$\varepsilon_E = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2). \quad (21)$$

Из уравнений (7)–(9) следует, что уровни 1 и 2, связанные с деформациями вдоль осей x и y , смещаются в противоположные стороны за счет разных знаков при ε_1 и ε_2 , а третий уровень не подвергается изменению, связанному с ε_E . При векторе магнитной индукции, ориентированном вдоль оси z , уровни 1 и 2 смещаются вниз одинаково (в соответствии с кривой 1 на рис. 7), но значительно меньше, чем уровень 3, который смещается в соответствии с кривой 2. С ростом поля третий уровень опускается настолько низко, что температурное уширение становится пренебрежительно малым по сравнению с расщеплением, и все комплексы оказываются в состоянии 3, как это показано ниже на рис. 9а. В таких условиях релаксация прекращается, поскольку уровни, по которым она происходит, не заселены, величина $(c_E^{JT})^{T,B}$ становится равной нулю (см. уравнение (14) и кривую 1 на рис. 8) и исчезает ЯТ-вклад в динамический модуль кристалла. В определенном смысле это похоже на высокотемпературный предел, когда температура превосходит энергии ЯТ-стабилизации. Кривые 2 и 4 на рис. 5 выше $B = 4\text{ Тл}$ выходят на постоянный уровень, кото-

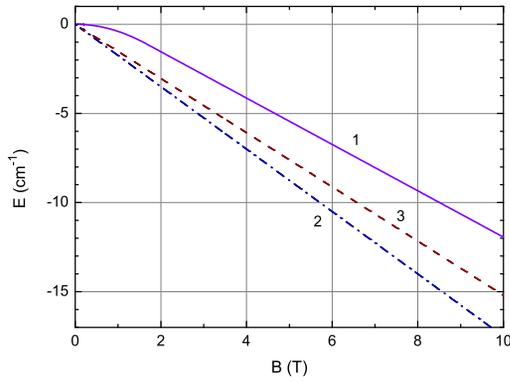


Рис. 7. Изменение от магнитной индукции энергии нижнего уровня иона Cr^{2+} в тетраэдрическом (кубическом) кристаллическом поле с учетом спин-орбитального взаимодействия и статических ЯТ-деформаций вдоль $[001]$ [5, 6, 28]. Вектор магнитной индукции $\mathbf{B} \parallel [mn0]$ (кривая 1), $[001]$ (2) и $[011]$ (3)

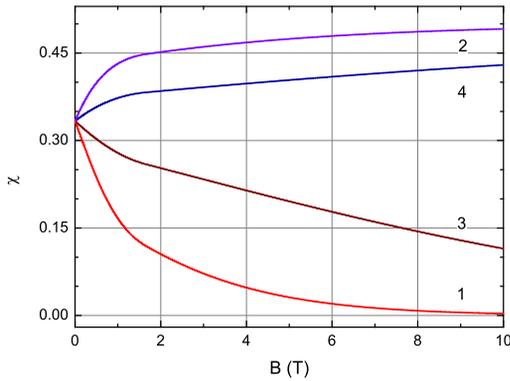


Рис. 8. Зависимости фактора χ , определенного выражением (14), от магнитной индукции, рассчитанные для модуля c_E в кристалле $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ при ориентациях вектора $\mathbf{B} \parallel [001]$ (кривые 1 и 3) и $\mathbf{B} \parallel [110]$ (кривые 2 и 4). Кривые 1 и 2 соответствуют $T = 1.4 \text{ K}$, а 3 и 4 — $T = 4.2 \text{ K}$

рый можно считать нулем отсчета для составляющих c_E^{JT} .

Другая ориентация вектора магнитной индукции, $\mathbf{B} \parallel [110]$, приводит к иному характеру зависимостей $(c_E^{JT})^{T,B}(B)$ (кривые 1 и 3 на рис. 5). В этом случае уровни 1 и 2 изменяются в соответствии с кривой 3 на рис. 7, а изменение уровня 3 определяется кривой 1. При этом уровни, на которых происходит релаксация, опускаются ниже третьего уровня (см. рис. 9b), что приводит к большей их заселенности и увеличению $|(c_E^{JT})^{T,B}(B)|$ (см. кривую 2 на рис. 8), т. е. к ситуации, полностью противоположной ранее рассмотренной.

Следует отметить, что на зависимости действительных и мнимых составляющих динамических модулей влияет и время релаксации, которое от маг-

нитной индукции зависит [23, 24]. Совместное влияние двух факторов — изотермического модуля, определенного при постоянной индукции, и времени релаксации, каждый из которых имеет свою магнито-полевою зависимость, — обуславливает немонотонный ход кривых на рис. 5 в области $B < 2 \text{ Тл}$.

4.2. $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$

Изменение энергии нижних вибронных уровней под действием деформаций разного типа подробно описано в работе [14], а уравнения (16)–(18) записаны на основании данных табл. 3 в [14]. Кроме того, добавлены зависимости от деформаций типа ϵ_2 , которых ранее не было. Как и ранее в [14], уровни энергий нумеруются следующим образом: 1 соответствует искажениям вдоль ребра куба 2–5 на рис. 4 (для удобства восприятия двойная стрелка показана у параллельного ребра 3–7), 2 соответствует искажениям вдоль ребра 2–7 (стрелка у 4–8) и 3 соответствует искажениям вдоль ребра 2–8 (стрелка у 4–7).

Из уравнений (7)–(9) видно, что изменение энергий каждого уровня ЯТ-комплекса $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ в матрице ZnSe зависит от деформаций только одного типа. В матрице CdSe только ΔE_1 зависит от трех типов деформаций, а остальные два — от всех шести. Это является следствием лишь одного: несовпадения осей куба, в который вписан тетраэдрический ЯТ-комплекс, с главными кристаллографическими осями. Ориентация вектора магнитной индукции вдоль одной из кристаллографических осей приведет к тому, что возникнут отличные от нуля проекции \mathbf{B} на оси куба 2–5, 2–7 и 2–8. Это обстоятельство делает невозможным в полной мере использование магнито-полевых зависимостей энергии нижних уровней ЯТ-комплекса $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$, приведенных на рис. 7.

При направлении вектора магнитной индукции вдоль оси $[2\bar{1}\bar{1}0]$ (30° относительно декартовой оси x в плоскости xy , \mathbf{B}_2 на рис. 4) проекции \mathbf{B} на ребра 2–7 и 2–5 одинаковы, в то время как направление 2–8 перпендикулярно \mathbf{B} . Это значит, что уровни 1 и 2 одинаково сместятся вниз в соответствии с кривой 3 на рис. 7, а уровень 3 должен сместиться вниз меньше согласно кривой 1. Деформации типа ϵ_6 не влияют на уровень 1, но противоположно смещают уровни 2 и 3, создавая неравновесность в системе ЯТ-комплексов (рис. 9c). В этом смысле ситуация аналогична рассмотренной ранее для модуля c_E в кристалле $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ при $\mathbf{B} \parallel [110]$, за исключением того, что в сильных магнитных полях релаксация будет проходить с участием уровня 1, который

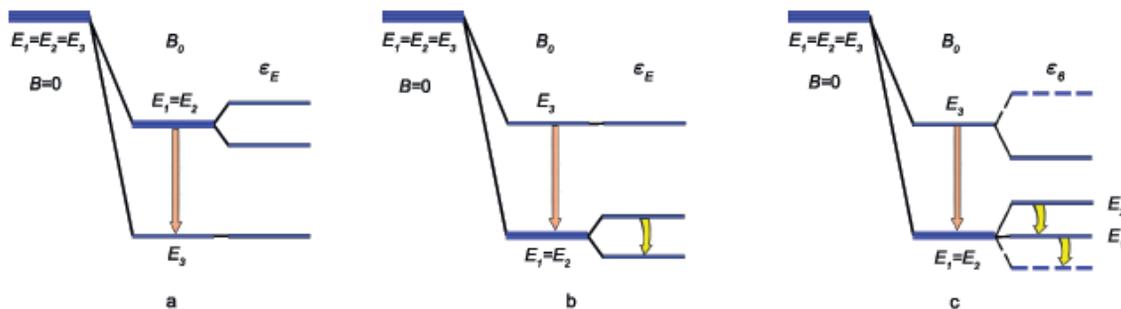


Рис. 9. (В цвете онлайн) Схематическое представление уровней энергии основного состояния комплекса $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ в матрице II-VI в магнитном поле и в поле деформаций, созданных ультразвуковой волной: *a* и *b* соответствуют моде c_E в $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ при ориентациях вектора магнитной индукции $\mathbf{B}_0 \parallel [001]$ (*a*) и $\mathbf{B}_0 \parallel [110]$ (*b*); *c* — моде c_{66} в $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$ при $\mathbf{B}_0 \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$. Прямыми оранжевыми стрелками показан переход системы в основное состояние в магнитном поле, желтыми стрелками — в деформированном волной кристалле. Сплошными и штриховыми линиями показаны уровни, смещенные деформациями разного знака

не смещается под действием деформаций, и уровня 2, который смещается вниз и вверх относительно уровня 1 в результате деформаций, созданных волной. Таким образом, если обсуждать высокополевую асимптотику $(c_{66}^{JT})^{T,B}(B)$, то она должна быть похожей на асимптотику модуля $(c_E^{JT})^{T,B}(B)$ в $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ при $\mathbf{B} \parallel [110]$: рост мнимой части с увеличением индукции магнитного поля и уменьшение действительной части.

Второй вариант ориентации вектора магнитной индукции, а именно, параллельно волновому вектору нормальной моды, связанной с модулем c_{55} , характерен тем, что на все направления ребер куба проекции вектора \mathbf{B} имеют разную величину. На основании кривых, приведенных на рис. 7, можно сделать вывод, что влияние магнитного поля приводит к понижению энергии уровня тем больше, чем больше проекция вектора \mathbf{B} на кубическую ось, вдоль которой искажен ЯТ-комплекс. Исходя из этого, наибольшее смещение вниз должен проявлять уровень 1, меньшее смещение — уровень 2 и минимальное смещение, соответствующее кривой 1 на рис. 7, — уровень 3. В результате уровень 1 в сильных полях окажется ниже остальных, сформирует основное синглетное состояние комплекса и все комплексы окажутся в этом состоянии, исключающем процессы релаксации в системе. В этом смысле высокополевая асимптотика $(c_{55}^{JT})^{T,B}(B)$ аналогична асимптотике модуля $(c_E^{JT})^{T,B}(B)$ в $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ при $\mathbf{B} \parallel [001]$: выход на нулевой уровень в сильных полях.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований ЯТ-комплексов $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ малой концентрации в мат-

рицах ZnSe и CdSe было показано, что магнитное поле влияет на комплексные модули упругости, приводя при низких температурах к немонотонным зависимостям их действительной и мнимой частей в полях $B < 2$ Тл и асимптотическим зависимостям в сильных полях. Были получены выражения для изотермических модулей, определенных при постоянной магнитной индукции, и показано, что для $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ предельное значение тетрагонального модуля в сильных полях различается для случаев $\mathbf{B} \parallel [001]$ и $\mathbf{B} \parallel [110]$. В первом варианте основное состояние является синглетным, релаксация отсутствует и модуль равен нулю, а во втором — основное состояние становится двукратно вырожденным и модуль увеличивается в $3/2$ раза по сравнению со значением при $B = 0$.

Построенные для $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ модельные зависимости $(c_E^{JT})^{T,B}(B)$ с учетом кристаллического поля, вибронного и спин-орбитального взаимодействий, показали, что они имеют монотонные магнитополевые зависимости для $\mathbf{B} \parallel [001]$ и $\mathbf{B} \parallel [110]$, что свидетельствует о том, что немонотонность экспериментальных кривых связана с двумя факторами: влиянием магнитного поля на изотермический модуль и влиянием магнитного поля на время релаксации.

Впервые полученные магнитополевые зависимости динамических модулей $c_{55}(B)$ и $c_{66}(B)$ в кристалле $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$ показали, что они качественно совпадают с аналогичными зависимостями для $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$, а различия связаны с иным расположением тетраэдрического комплекса $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ относительно главных кристаллографических осей.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00735).

ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Jahn and E. Teller, Proc. Roy. Soc. London A **161**, 220 (1937).
2. M. D. Sturge, in *Solid State Physics*, Vol. 20, ed. by F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich, Academic Press (1967), p. 91.
3. I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge University Press, Cambridge (2006).
4. *Акустические кристаллы*, под ред. М. П. Шаскольской, Наука, Москва (1982).
5. J. T. Vallin, G. A. Slack, S. Roberts, and A. E. Hughes, Phys. Rev. B **2**, 4313 (1970).
6. J. T. Vallin and G. D. Watkins, Phys. Rev. B **9**, 2051 (1974).
7. Дж. Такер, В. Рэмington, *Гиперзвук в физике твёрдого тела*, Мир, Москва (1975).
8. B. Luthi, *Physical Acoustics in the Solid State*, Springer, Berlin (2005).
9. E. M. Gyorgy, M. D. Sturge, D. B. Fraser, and R. C. LeCraw, Phys. Rev. Lett. **15**, 19 (1965).
10. M. D. Sturge, J. T. Krause, E. M. Gyorgy, R. C. LeCraw, and F. R. Merritt, Phys. Rev. **155**, 218 (1967).
11. C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, Chicago (1948).
12. R. Pirc, B. Zeks, and P. Gosar, J. Phys. Chem. Sol. **27**, 1219 (1966).
13. M. Pomerantz, Proc. IEEE **53**, 1438 (1965).
14. Н. С. Аверкиев, И. Б. Берсукер, В. В. Гудков, И. В. Жевстовских, М. Н. Сарычев, С. Жерлицын, С. Ясин, Ю. В. Корстелин, В. Т. Суриков, ЖЭТФ **156**, 87 (2019).
15. M. N. Sarychev, W. A. L. Hosseny, I. V. Zhevstovskikh, V. A. Ulanov, G. S. Shakurov, A. V. Egranov, V. T. Surikov, N. S. Averkiev, and V. V. Gudkov, J. Phys.: Condens. Matter **34**, 225401 (2022).
16. М. Н. Сарычев, У. А. Л. Хоссени, И. В. Жевстовских, В. А. Уланов, А. В. Егранов, В. Т. Суриков, Н. С. Аверкиев, В. В. Гудков, ЖЭТФ **162**, 509 (2022).
17. M. D. Kaplan and B. G. Vekhter, *Cooperative Phenomena in Jahn-Teller Crystals. Modern Inorganic Chemistry*, Springer, Boston, MA (1995).
18. M. D. Kaplan, in *Springer Series in Chemical Physics*, Vol. 97, ed. by H. Koppel, D. R. Yarkony, and H. Barentzen, Springer (2009) p. 653.
19. K. Lassmann and Hp. Schad, Sol. St. Comm. **18**, 449 (1976).
20. S. V. Streltsov and D. I. Khomskii, Phys. Rev. X **10**, 031043 (2020).
21. S. V. Streltsov, F. V. Temnikov, K. I. Kugel, and D. I. Khomskii, Phys. Rev. B **105**, 205142 (2022).
22. V. V. Gudkov, I. B. Bersuker, S. Yasin, S. Zherlitsyn, I. V. Zhevstovskikh, V. Yu. Mayakin, M. N. Sarychev, and A. A. Suvorov, Sol. St. Phen. **190**, 707 (2012).
23. N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, I. V. Zhevstovskikh, K. A. Baryshnikov, M. N. Sarychev, S. Zherlitsyn, S. Yasin, and V. Yu. Korostelin, Phys. Rev. B **96**, 0944311 (2017).
24. K. A. Baryshnikov, N. S. Averkiev, I. B. Bersuker, V. V. Gudkov, I. V. Zhevstovskikh, M. N. Sarychev, S. Zherlitsyn, S. Yasin, and V. Yu. Korostelin, Phys. Stat. Sol. (b) **256**, 1800635, (2019).
25. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости*, Физматлит, Москва (2003).
26. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Физматлит, Москва (2002).
27. J. T. Vallin, G. A. Slack, S. Roberts, and A. E. Hughes, Phys. Rev. B **11**, 4313 (1970).
28. W. Mac, A. Twardowski, P. J. T. Eggenkamp, H. J. M. Swagten, Y. Shapira, and M. Demianiuk, Phys. Rev. B **50**, 14144 (1994).
29. М. Н. Сарычев, А. Н. Бондаревская, И. В. Жевстовских, В. А. Уланов, Г. С. Шакуров, А. В. Егранов, В. Т. Суриков, Н. С. Аверкиев, В. В. Гудков, Письма ЖЭТФ **113**, 52 (2021).
30. V. V. Gudkov, I. B. Bersuker, I. V. Zhevstovskikh, Yu. V. Korostelin, and A. I. Landman, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 115401 (2011).
31. V. V. Gudkov, A. T. Lonchakov, V. I. Sokolov, and I. V. Zhevstovskikh, Phys. Rev. B **73**, 035213 (2006).
32. V. A. Akimov, M. P. Frolov, Y. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky, A. I. Landman, Y. P. Podmar'kov, and Y. K. Skasyrsky, Opt. Mater. **31**, 1888 (2009).

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И МАГНИТНАЯ МИКРОСТРУКТУРА ТРОЙНЫХ УПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВОВ Fe–Al–M (M = Ga, V, Sn, V, Mn)

Е. В. Воронина^{a*}, А. Ф. Абдуллин^a, А. Г. Иванова^a, Л. В. Добышева^b, А. В. Королёв^c,
А. К. Аржеников^b

^a Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008, Казань, Россия

^b Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук
426000, Ижевск, Россия

^c Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620108, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 31 июля 2022 г.,
после переработки 31 июля 2022 г.
Принята к публикации 10 августа 2022 г.

Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований синтеза, а также структурных и магнитных характеристик тройных нестехиометрических соединений $\text{Fe}_{65-x}\text{Al}_{35-y}\text{M}_{x,y}$ ($\text{M}_y = \text{Ga}, \text{V}, \text{Sn}$; $\text{M}_x = \text{V}, \text{Mn}$; $x = 3, 5, 10$ ат.%). Квантово-механические расчеты энергий образования и электронной структуры объясняют характерные особенности фазовых превращений в процессе синтеза и описывают экспериментально наблюдаемые изменения магнитных параметров для различных вариаций примесных элементов.

Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума
«Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.

DOI: 10.31857/S0044451023010133
EDN: NOKOWF

1. ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные соединения на основе системы Fe–Al до сих пор представляют интерес, как с точки зрения разработки практических приложений, так и как модель для изучения магнитных явлений в сильно коррелированных электронных системах. Имеется большое количество экспериментальной информации об электронных, магнитных, механических и других свойствах бинарных сплавов Fe–Al [1]. Материалы на основе Fe–Al с добавками галлия или бора важны для технических приложений благодаря своим магнитоупругим свойствам и хорошей механической прочности [2, 3]. Такие сплавы перспективны в качестве материалов для сенсо-

ров и преобразователей, так как, помимо высокой магнитострикции, они дешевы и поддаются механической обработке. Ряд соединений на основе Fe_2VAI проявляет высокие термоэлектрические характеристики [4]. Небольшое добавление третьего элемента в бинарные соединения значительно улучшает их функциональные свойства, и понимание влияния такой добавки на фазообразование и физические свойства тройной системы очень важно.

Упорядоченные сплавы Fe–Al с содержанием Al более 30 ат.% оказались хорошими модельными объектами для изучения возникновения и стабилизации магнитных нанонеоднородностей, в частности, несоизмерных волн спиновой плотности или спиновых спиральных волн [5]. Число систем с наблюдаемыми несоизмерными спиральными спиновыми волнами постоянно растет [6], имеющиеся экспериментальные данные дополняются новыми результатами. Однако термодинамика (температурное и полево-

* E-mail: Elena.Voronina@kpfu.ru

ведение) таких систем неясна, и идентификация таких структур остается сложной экспериментальной проблемой. В нашей работе предполагалось выяснить: как влияет на структурно-фазовое состояние и магнитную микроструктуру двойной системы Fe–Al замещение алюминия изоэлектронными аналогами — галлием или бором; как изменяется магнитное состояние в зависимости от числа электронов в d -зоне, например, при добавлении в двойной сплав Fe₆₅Al₃₅ ванадия или марганца. Для этого синтезировались двойной сплав Fe₆₅Al₃₅ и тройные соединения Fe_{65-x}Al_{35-y}M_{x,y} (M_y = Ga, B, Sn; M_x = V, Mn; $x = 3, 5, 10$ ат.%) путем двухстадийного процесса с использованием материалов, механосплавленных из элементарных компонентов. Изучение структурно-фазового перехода в процессе синтеза трехкомпонентных интерметаллидов показало [7], что системы Fe–V–Al, Fe–Al–Ga, Fe–Mn–Al переходят из однофазного состояния неупорядоченного твердого раствора в однофазное упорядоченное состояние нестехиометрического соединения в условиях, согласующихся с равновесной диаграммой состояний двойной системы Fe–Al [8]. В то же время системы Fe–Al–B и Fe–Al–Sn проявляли ярко выраженную тенденцию к расслоению на несколько фаз, т. е. к многофазному упорядоченному состоянию. Кроме того, в ряду полученных тройных соединений наблюдались выраженные различия магнитных характеристик [9]. В связи с этим, задачей настоящего исследования является объяснение характерных особенностей экспериментальной картины фазовых превращений в процессе синтеза тройных соединений Fe_{65-x}Al_{35-y}M_{x,y} (M_y = Ga, B; M_x = V, Mn) и изменений магнитных параметров (магнитный момент и сверхтонкое магнитное поле на ядре ⁵⁷Fe, СТМП) на основе квантово-механических расчетов энергии образования и электронной структуры [10, 11].

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Нанокристаллические метастабильные тройные твердые растворы Fe₆₅Al_{35-x}M_x и Fe_{65-y}Al₃₅M_y с $x, y = 0, 3, 5, 10$ ат.% и M = B, Ga, Sn, V и Mn были получены механическим сплавлением элементарных составляющих в шаровой планетарной мельнице. В качестве исходных компонентов использовались высокочистые Fe и Al (99.98 мас.%). Далее порошки в метастабильном неупорядоченном состоянии использовались в качестве прекурсоров для получения упорядоченных соединений с помо-

щью последующей термической обработки. Процедура синтеза была детально описана в [7, 12]. Образцы были аттестованы на каждом этапе синтеза: определялся элементный (вторичная ионная масс-спектрометрия MC7201 и атомная эмиссионная спектроскопия и Spectroflame-Modula D) и фазовый состав (рентгеновская дифракция ДРОН-3М и SMARTLAB, Rigaku и мессбауэровская спектроскопия – синхротронный мессбауэровский источник ID18 ESRF), кристаллическая структура, локальная атомная структура и магнитные характеристики (СКВИД-магнитометр MPMS-XL5, Quantum Design).

Для квантово-механических расчетов электронной структуры использовался метод APW+lo (augmented plane wave plus local orbitals), реализованный в пакете программ WIEN2k [10, 11]. Обменно-корреляционный потенциал брался в обобщенно-градиентном приближении (GGA) в PBE-параметризации [13]. В данном методе волновые функции, зарядовая плотность и потенциал раскладывались по сферическим гармоникам в неперекрывающихся атомных сферах *muffin-tin* радиуса R_{MT} и по плоским волнам в остальной области элементарной ячейки. Радиусы сфер для атомов олова были выбраны $R_{MT} = 2.35$ ат. ед. и 2.00 ат. ед. для всех остальных атомов. Разложение волновых функций для валентных электронов внутри атомных сфер было ограничено $l_{max} = 10$, они рассчитывались в потенциале, разложенном по сферическим гармоникам до $l = 4$. Волновые функции в междоузлии раскладывались по плоским волнам с вектором обрезания K_{max} , определяемым соотношением $R_{MT} \cdot K_{max} = 7$. Зарядовая плотность была разложена в ряд Фурье до $G_{max} = 20$. В неприводимой части зоны Бриллюэна количество k -точек выбиралось из требования необходимой точности полной энергии ячейки в 0.1 мэВ. В частности, для 16-ти атомной ячейки (рис. 1) выбиралась сетка из $16 \times 16 \times 16$ k -точек. При необходимости проводилась релаксация межатомных расстояний внутри ячейки до равенства нулю действующих на атомы сил.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе в результате механического сплавления были получены однофазные материалы в неупорядоченном метастабильном нанокристаллическом состоянии [7, 12]. Исключением являлся образец Fe₆₅Al₃₀Sn₅, в котором кроме доминирующей трехкомпонентной фазы было обнаружено неболь-

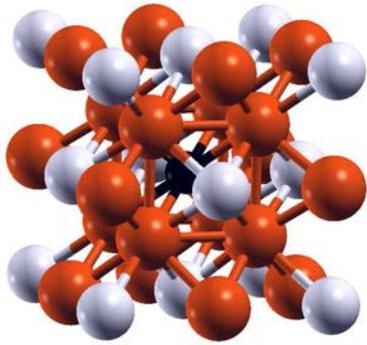


Рис. 1. Элементарная ячейка $Fe_{11}Al_4M$ периодической структуры. В центре чёрным цветом изображён M-атом замещения

пное количество α -Fe. Исходя из равновесной фазовой диаграммы состояния Fe–Al [8, 14], для сплавов с концентрацией от 25 до 35 ат. % Al, при температурах отжига от 500 до 800 °С возможно образование сверхструктур, упорядоченных по D0₃- или B2-типу. На втором этапе синтеза выполнялся длительный отжиг от 700 и 800 °С с последующей закалкой. Ряд сплавов, а именно Fe–Al, Fe–Al–Ga, Fe–V–Al, Fe–Mn–Al, с помощью такой термообработки удалось зафиксировать в состоянии со сверхструктурой типа B2 либо D0₃. Сплавы Fe–Al–B и Fe–Al–Sn в результате отжига при высокой температуре претерпевали распад на несколько фаз, типы и доли которых по данным рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии приведены в табл. 1. Поэтому для получения этих сплавов в однофазном упорядоченном состоянии подбирался другой режим термообработки. Для системы Fe–Al–B структурно-однородное состояние было достигнуто для одного состава с 5 ат. % B в результате длительного отжига при температуре 400 °С. В образцах с составом Fe₆₅Al₃₀Sn₅ детектировалось многофазное состояние в результате всех проведенных отжигов, в том числе и при низких температурах. Сравнительный анализ данных рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии и магнитометрии показал, что метастабильные неупорядоченные порошки систем Fe–Al–B и Fe–Al–Sn при термообработке проявляли выраженную тенденцию к разделению на несколько фаз, т. е. к многофазному упорядоченному состоянию. В то же время, двойной сплав Fe–Al, и тройные системы с Ga, V и Mn сравнительно легко трансформировались из однофазного состояния неупорядоченного твердого раствора в однофазное упорядоченное состояние нестехиометрического соединения. Для понимания отмеченных особенностей

экспериментальной картины фазовых превращений в процессе синтеза упорядоченных тройных нестехиометрических сплавов были выполнены расчеты энтальпии тройных систем Fe–Al–M (M = Ga, B, Sn, V, Mn) в рамках теории функционала плотности.

Один из наиболее «физичных», объективных, подходов к пониманию и прогнозированию направления механохимических превращений в двойных системах основывается на значениях энтальпий, энергий когезии основных фаз и особенностях равновесной фазовой диаграммы. Известны несколько подходов (вариантов) вычисления энергии образования двойных соединений переходных металлов с алюминием. Для оценки фазовой стабильности сплавов с равной концентрацией элементов была вычислена теплота (энергия) образования, которая является непосредственной мерой атомной когезии [15] и определяется как

$$H(TM-Al) = E(TM-Al) - E(TM) - E(Al), \quad (1)$$

где TM — переходный элемент и Al находятся в состояниях с самой низкой энергией при комнатной температуре: Al — с ГЦК-структурой, Fe — с ОЦК-структурой. В работах [16, 17] расчет полной энергии B2-соединения FeAl выполнялся в терминах химической связи. Структура соединения представлялась в виде двух взаимопроникающих подрешеток, одна из которых образована атомами Fe, а другая — атомами Al. Таким способом рассматривалось три вида связи: Fe–Al, Fe–Fe и Al–Al. В частности, энергия взаимодействия между атомами Fe и Al в B2-сверхструктуре — $E(Fe-Al)$, определялась следующим образом:

$$E(Fe-Al) = E_{sublattice}(Fe) + E_{sublattice}(Al) - E_{tot}(FeAl). \quad (2)$$

В этом уравнении $E_{sublattice}(Fe)$, $E_{sublattice}(Al)$ и $E_{tot}(FeAl)$ являются полными энергиями атомов Fe в первой подрешетке B2-сверхструктуры (без атомов Al), атомов Al во второй подрешетке (без атома Fe), и соединения FeAl с B2-сверхструктурой соответственно. Для структуры трехкомпонентных сплавов FeAlX была предложена модель трех подрешеток: Fe–Al, Fe–X и Al–X (при этом парные взаимодействия Fe–Fe, Al–Al, X–X не учитывались). В этом случае B2-сверхструктура представляется состоящей из трех взаимопроникающих подрешеток: одна содержит атомы Fe (без Al и X), вторая — атомы Al (без Fe и X), третья — только атомы X. Энергии связи $E(Fe-Al)$, $E(Fe-X)$ и $E(Al-X)$ определялись путем исключения вкладов от подрешеток

Таблица 1. Фазовый состав порошков $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{B}_5$ и $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{Sn}_5$ после отжига: тип структуры и доля фазы по данным рентгеноструктурных исследований

Сплав	Температура и длительность отжига	Структурный тип	Доля фазы, мол. % (± 0.1)			
			FeAl (B2)	Fe ₂ B	FeB	
$\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{B}_5$	800 °C 1ч	FeAl(B2)	86.8	12.4	0.8	
		Fe ₂ B (I4/mcm, CuAl ₂)				
		FeB (I4 ₁ /amd)				
			Fe ₆₅ Al ₃₀ Sn _x	FeSn	FeSn ₂	Sn
$\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{Sn}_5$	500 °C 2ч	Fe ₆₅ Al ₃₀ Sn _x (B2)	94.8	4.5	0.7	-
		FeSn (B35)				
		FeSn ₂ (C16)				
$\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{Sn}_5$	800 °C 2ч	Fe ₆₅ Al ₃₀ Sn _x (B2)	95.5	-	2.3	2.2
		Sn (A5, β-Sn)				
		FeSn ₂ (C16)				

X, Al и Fe поочередно. Три подрешетки формируют суперъячейку с энергией

$$E(\text{Fe}-\text{Al}-\text{X}) = E(\text{Fe}) + E(\text{Al}) + E(\text{X}) - E_{tot}(\text{FeAlX}), \quad (3)$$

здесь $E_{tot}(\text{FeAlX})$ — полная энергия B2-сверхрешетки FeAlX. Эта разность энергий может быть использована для сравнения с энергией образования B2-интерметаллида FeAl, определенной в (2). Расчет энергии образования дефекта-примеси атомов бора в интерметаллиде FeAl [18] выполнялся по методике, описанной в [19]. При этом энергия образования атомами бора дефектов типа внедрения и замещения определялась как

$$E_{form} = E_{\text{FeAl+B}}^{sol} - E_{\text{FeAl}}^{sol} - E_{\text{B}}^{sol},$$

$$E_{form} = E_{\text{FeAl+B}}^{sol} - E_{\text{FeAl}}^{sol} - E_{\text{B}}^{sol} + E_{\text{Fe or Al}}^{sol}, \quad (4)$$

здесь $E_{\text{FeAl+B}}^{sol}$ — энергия сверхструктуры FeAl с одним атомом бора (ячейка из 16 или 54 атомов, включая атом бора), E_{FeAl}^{sol} — энергия ячейки идеальной сверхструктуры без дефектов, E_{B}^{sol} — энергия одного атома бора в тригональной решетке R $\bar{3}m$, $E_{\text{Fe or Al}}^{sol}$ — это энергия одного атома Fe или Al в зависимости от того, какой атом заменен (принимается, что ячейка из чистых Al или Fe имеет один атом). В работах [20] структурная стабильность сплавов CuTe_2 и Cu_7Te_4 исследовалась с помощью расчета энергии когезии (E_{coh}) кристалла, состав которого описывается химической формулой A_xB_y согласно

$$E_{coh} = E_{tot} - (xE_A + yE_B), \quad (5)$$

где E_{tot} — полная энергия элементарной ячейки кристалла A_xB_y , E_A и E_B — энергии изолированных атомов A и B. Термодинамическая стабильность бинарных соединений системы Fe–Al в работе [21] оценивалась с помощью вычислений энтальпии и энергии когезии по формулам

$$E_{coh}(\text{Fe}_x\text{Al}_y) = \frac{E_{tot}(\text{Fe}_x\text{Al}_y) - xE_{\text{Fe}}^{is} - yE_{\text{Al}}^{is}}{x + y}, \quad (6)$$

$$\Delta H(\text{Fe}_x\text{Al}_y) = \frac{E_{tot}(\text{Fe}_x\text{Al}_y) - xE_{\text{Fe}}^{cr} - yE_{\text{Al}}^{cr}}{x + y}, \quad (7)$$

где $\Delta H(\text{Fe}_x\text{Al}_y)$ и $E_{coh}(\text{Fe}_x\text{Al}_y)$ — соответственно энтальпия и энергия когезии Fe_xAl_y на атом. Для системы соответственно: $E_{tot}(\text{Fe}_x\text{Al}_y)$ — полная энергия ячейки, E^{is} — полная энергия изолированных, единичных атомов Fe или Al, E^{cr} — энергия когезии кристаллов Fe или Al. В качестве характеристики, иллюстрирующей влияние типа структуры на энергию сплава Гейслера Fe_2VAl [22], также использовалась энергия когезии E^{coh} , которая рассчитывалась по формуле

$$E_{coh} = \frac{(E_{\text{Fe}_2\text{VAl}} - N_{\text{Fe}}E_{\text{Fe}} - N_{\text{V}}E_{\text{V}} - N_{\text{Al}}E_{\text{Al}})}{N_{fu}}, \quad (8)$$

где $E_{\text{Fe}_2\text{VAl}}$ — полная энергия соединения, приходящаяся на одну элементарную ячейку или сверхъячейку, E_{Fe} , E_{V} и E_{Al} — полные энергии отдельных

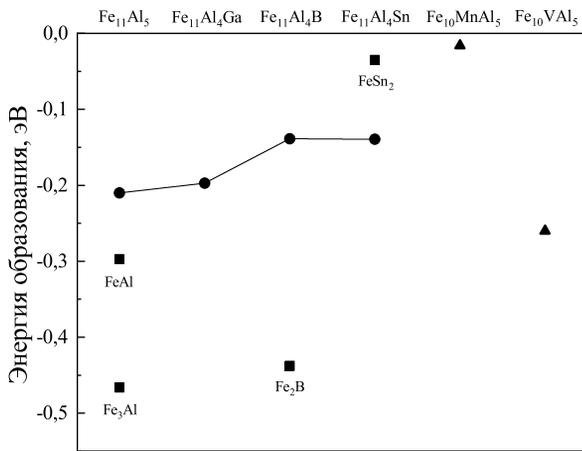


Рис. 2. Диаграмма расчётных энергий образования двойных систем (квадраты); тройных систем на основе Fe–Al с примесями *sp*-элементов (круги) и *d*-элементов (треугольники)

атомов Fe, V и Al соответственно, N_{Fe} , N_V и N_{Al} — количества этих атомов в ячейке или сверхъячейке, N_{fu} — количество формульных единиц (fu – formula unit) в ячейке.

Таким образом, в литературе значения энтальпии ΔH рассматриваются в качестве характеристики химической связи, интенсивности межатомного взаимодействия и структурной стабильности в сравнительном анализе рассматриваемого ряда тройных соединений.

Для модельных периодических структур была выбрана суперъячейка, содержащая $(11 - y)$ Fe, $(5 - x)$ Al, (x, y) M; $x, y = 1$; $M_{x,y} = Ga, B, Sn, V, Mn$ (рис. 1) и рассчитана полная энергия E_{tot} (табл. 2) на основе теории спин-поляризованного функционала плотности методом линейаризованных присоединенных плоских волн (FP LAPW). В аналогичных условиях была вычислена полная энергия двухкомпонентных соединений FeAl, Fe₃Al, Fe₂B, FeSn₂, кристаллов E_{Fe} , E_{Al} и третьего элемента — E_M . Далее, для вычисления ΔH из отношения E_{tot} к числу атомов в ячейке вычиталась сумма парциальных энергий E_{Fe} , E_{Al} и E_M . С помощью полученных значений полной энергии суперъячейки, зависящей от энергии Ферми E_F , была рассчитана энергия образования (энтальпия) ΔH двух- и трехкомпонентных кристаллов в соответствии с выражением (7) (табл. 2, рис. 2). Расчеты проводились для двух значений параметра кристаллической решетки: экспериментальное и равновесное (условие минимума энергии, приходящейся на одну ячейку); для раз-

личных позиций атома M в ячейке Fe₁₁Al₄B; а также без релаксации межатомных расстояний внутри суперъячейки. Анализ полученных значений показал, что

1. Полная энергия E_{tot} существенно не зависит от позиции M-атома в элементарной ячейке для периодической структуры D0₃ типа Fe₁₁Al₄B. Аналогичные результаты мы ожидаем и для других систем.

2. Наименьшая энтальпия (и наибольшая работа по удалению на бесконечно большое расстояние друг от друга взаимно-притягивающихся атомов E_{coh}) соответствует периодическим структурам (рис. 2): Fe₁₀VAl₅, Fe₁₁Al₅, Fe₁₁Al₄Ga₁. Следовательно, можно ожидать, что эти системы при отжиге из метастабильного неупорядоченного состояния непосредственно сразу после механосинтеза будут релаксировать с образованием B2-типа соединений нестехиометрического состава. Тройные соединения Fe₁₁Al₄B и Fe₁₁Al₄Sn₁ характеризуются заметно большей энтальпией, являются менее стабильными и их образование является энергетически менее выгодным. Вывод, сделанный на основе теоретических расчетов, качественно соответствует картине получения равновесных соединений из механосинтезированных сплавов. А именно, тройные сплавы Fe–V–Al, Fe–Al–Ga в процессе синтеза не показали (не обнаружили) тенденцию к расслоению и образованию многофазного состояния. В тройных системах Fe–Al–Sn и Fe–Al–B, напротив, в процессе термообработки, т. е. в условиях, обеспечивающих движение системы к равновесному состоянию, кроме доминирующей трехкомпонентной фазы наблюдалось образование фаз FeSn₂ и Fe₂B соответственно.

Энтальпия ΔH фазы Fe₂B составляет около -0.437 эВ, т. е. образование этой фазы является энергетически чрезвычайно выгодным. Даже небольшая ($\sim 10\%$ из табл. 1) в молярном отношении примесь этой фазы наряду с фазой тройного состава Fe–Al–B, ΔH которой составляет для экспериментального значения параметра решетки примерно -0.124 эВ, эффективно понижает общую энергию системы:

$$\Delta H^{(Fe_{11}Al_4B)+(Fe_2B)} = (f_{(Fe_{11}Al_4B)}\Delta H^{Fe_{11}Al_4B} + f_{(Fe_2B)}\Delta H^{Fe_2B}) < \Delta H^{Fe_{11}Al_4B}, \quad (9)$$

здесь $f_{(Fe_{11}Al_4B)}$ и $f_{(Fe_2B)}$ — соответственно доли фаз Fe₁₁Al₄B и Fe₂B в конечном сплаве. Этот результат объясняет поведение системы Fe–Al–B в процессах синтеза тройной упорядоченной фазы (интерметаллида) нестехиометрического состава.

Таблица 2. Исходные данные и результаты расчета полной энергии трехкомпонентных Fe–Al–M (M = Ga, B, Sn, V, Mn) и двухкомпонентных Fe₃Al, FeAl, Fe₂B, FeSn₂ периодических структур: *a* — равновесная постоянная решетки (координаты M-атома в элементарной ячейке), *a_{exp}* — экспериментальное значение постоянной решетки, *E_{tot}/атом* — приведенная полная энергия ячейки на 1 атом, *E_{Fe}* — вклад атомов Fe (*E_{Fe}^{cr}*), *E_{Al}* — вклад атомов Al (*E_{Al}^{cr}*), *E_M* — вклад M-атомов (*E_M^{cr}*), ΔH — энтальпия образования равновесной системы, ΔH_{nrel} — системы, рассчитанной без релаксации действующих на атомы сил, ΔH_{exp} — с периодом решетки, полученным из эксперимента.

Система	<i>a</i> , нм	<i>E_{tot}</i> /атом, эВ	<i>E_{Fe}</i> + <i>E_{Al}</i> , эВ	ΔH , эВ
Двойные системы				
Fe ₁₁ Al ₅	0.2879/0.2894 _{exp}	-25870.65945	-25870.4494	-0.210/-0.210 _{nrel} /-0.209 _{exp}
Fe ₃ Al	0.5776	-27622.2311	-27621.7650	-0.466
FeAl	0.2877	-20621.3701	-20621.0729	-0.297
Fe ₂ B	0.4161	-23315.5737	-23315.1361	-0.437
FeSn ₂	0.5356	-123639.9218	-123639.887	-0.035
Тройные системы				
Система	<i>a</i> , нм	<i>E_{tot}</i> /атом, эВ	<i>E_{Fe}</i> + <i>E_{Al}</i> <i>E_M</i> , эВ	ΔH , эВ
Fe ₁₁ Al ₄ B	0, 2844 _(0,0,0) / 0.2896 _{exp}	-25499.97996	-25499.83754	-0.142/-0.094 _{nrel} /-0.124 _{exp}
	0.2844 _(0.5,0.5,0.5)	-25499.9762		-0.139
Fe ₁₁ Al ₄ Ga	0.2883/0.2897 _{exp}	-28763.84804	-28763.6716	-0.197/-0.176 _{nrel} /-0.175 _{exp}
Fe ₁₁ Al ₄ Sn	0.2921/0.2901 _{exp}	-35965.7707	-35965,63125	-0.139/-0.123 _{nrel} /-0.138 _{exp}
Fe ₁₀ VAl ₅	0.2871/0.2891 _{exp}	-25320.605	-25320.3448	-0.260/-0.260 _{nrel} /-0.249 _{exp}
Fe ₁₀ MnAl ₅	0.2884/0.2896 _{exp}	-25676.7771	-25676.76108	-0.016

Для системы Fe–Al–Sn ситуация несколько отличается: формирование фазы FeSn₂ с энергией около -0.035 эВ не дает выигрыша в энергии связи по сравнению с фазой тройного состава с $-0.12 \div -0.14$ эВ. При невысоком содержании атомов третьего компонента состоянию с меньшей энергией будет отвечать уравнение

$$\Delta H^{(Fe_{11}Al_5)+(FeSn_2)} = (f_{(Fe_{11}Al_5)}\Delta H^{Fe_{11}Al_5} + f_{(FeSn_2)}\Delta H^{FeSn_2}) < \Delta H^{Fe_{11}Al_4Sn}, \quad (10)$$

здесь $f_{(Fe_{11}Al_5)}$, и $f_{(FeSn_2)}$ — доли фаз, соответствующих периодическим структурам Fe₁₁Al₅ и FeSn₂. Таким образом, для данной системы энергетически выгодным является фазовое расслоение трехкомпонентной системы на две фазы двухкомпонентного состава, что и обнаруживается экспериментально.

Не претендуя на точное количественное совпадение значений энтальпий с данными других авторов, рассчитанными для ряда систем (Fe–Al, Fe–Al–B, Fe–V–Al, Fe–Mn–Al) различными *ab initio*-методами, проведенное выше рассмотрение качественно адекватно описывает главные экспериментально наблюдаемые особенности синтеза тройных интерметаллидов из механосплавленных твердых растворов.

В цикле магнитометрических исследований синтезированных упорядоченных однофазных сплавов проводились следующие измерения: первичных кривых намагничивания $\sigma(H_{ext})$, петель гистерезиса, термомагнитных кривых ZFC и FC, температурных зависимостей восприимчивости χ' и χ'' . Из первичных кривых намагничивания $\sigma(H_{ext})$ (рис. 3а) была получена оценка среднего магнитного момента сплава на атом Fe, определена температура магнитного перехода в парамагнитное состояние. Анализ данных магнитных измерений показал, что только сплав Fe₆₅Al₃₀B₅ проявляет (демонстрирует) магнитное поведение, характерное для ферромагнетика. Для всех остальных упорядоченных систем характерно отсутствие насыщения в магнитных полях вплоть до 5 Тл, кривые ZFC–FC проявляют термомагнитный гистерезис в низких магнитных полях, а температурные зависимости $\sigma(T)$ и $\chi(T)$ — немонотонное поведение. Наблюдается увеличение интегральных магнитных характеристик: температуры магнитного перехода T_C , намагниченности насыщения и магнитного момента $\langle m_{Fe} \rangle$ от $0.3\text{--}0.4 \mu_B/\text{ат. Fe}$ в Fe₆₅Al₃₅, $0.7\text{--}0.8 \mu_B/\text{ат. Fe}$ в Fe₆₅Al₃₀Ga₅ (и $0.47 \mu_B/\text{fu}$ в Fe₆₂Mn₃Al₃₅) до

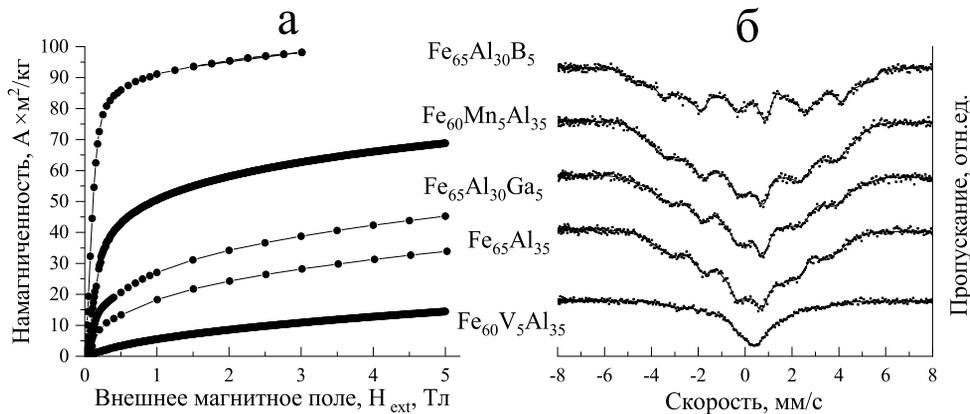


Рис. 3. а) Первичные кривые намагничивания $\sigma(H_{ext})$ однофазных упорядоченных двойного Fe₆₅Al₃₅ и тройных сплавов Fe_{65-x}Al_{35-y}M_{x,y} (M_y = Ga, B; M_x = V, Mn; x, y = 5 ат. %), T_{meas} = 5 К. б) Мессбауэровские спектры двойного Fe₆₅Al₃₅ и тройных упорядоченных сплавов Fe_{65-x}Al_{35-y}M_{x,y} (M_y = Ga, B; M_x = V, Mn; x, y = 5 ат. %), T_{meas} = 4.2 К

1.1 μ_B/ат. Fe для Fe₆₅Al₃₀B₅ (рис. 4). Для систем с добавкой ванадия, напротив, имеет место резкое уменьшение всех перечисленных параметров T_C до 40 К и ⟨m_{Fe}⟩ до 0.04 μ_B/fu.

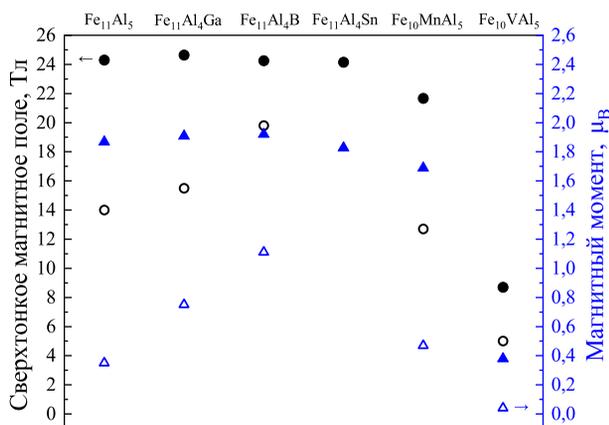


Рис. 4. Диаграмма СТМП (левая шкала) и магнитных моментов (правая шкала) атомов железа в исследуемых системах. Заполненные круги и треугольники соответствуют расчётному значению среднего СТМП и среднему магнитному моменту атомов железа в элементарных ячейках, указанных на верхней шкале. Полые круги и треугольники — экспериментальные значения ⁵⁷Fe СТМП и магнитного момента соответственно из мессбауэровских измерений и по данным магнитометрии

Низкотемпературные мессбауэровские спектры тройных упорядоченных сплавов Fe_{65-x}Al_{35-y}M_{x,y} (M_y = Ga, B; M_x = V, Mn; x, y = 0, 5 ат. %), представлены на рис. 3 б. На основе анализа мессбауэровских спектров были выделены следующие отличительные особенности изменения параметров сверх-

тонких взаимодействий (СТВ) при добавлении элементов sp (Ga, B) и 3d (V, Mn) в двойной упорядоченный сплав Fe₆₅Al₃₅. Добавка Ga к исходному бинарному сплаву приводит к небольшому росту ⁵⁷Fe СТМП ⟨B_{hf}^{Fe}⟩ на 1.5 Тл. Добавка 5 ат. % бора к исходному сплаву Fe₆₅Al₃₅ существенно увеличивает среднее СТМП ⁵⁷Fe (T=5K) с 14.0 до 19.8 Тл. Введение в исходный сплав атомов Mn приводит к росту сверхтонкого магнитного расщепления и исчезновению немагнитной компоненты. Замена железа ванадием в тройных сплавах Fe₆₀V₅Al₃₅ приводит к коллапсу сверхтонкого магнитного расщепления до 6.2 Тл (T_{meas} = 5 К).

Вид спектров характерен для кристаллов с широким набором плавно меняющихся параметров СТВ. С одной стороны, это вызвано вариациями ближайшего окружения резонансных атомов, поскольку содержание Al — 35 ат. % исходного сплава является промежуточным между стехиометрическими концентрациями для D0₃- и B2-сверхструктур: соответственно 25 и 50 ат. % Al. С другой стороны, магнитная микроструктура и магнитное поведение этих структурно-однофазных соединений нетривиальны [5, 9]. Нейтронографические исследования двойных упорядоченных сплавов Fe–Al [5] показали, что при низких температурах магнитное состояние существенно определяется вкладом статических несоизмерных волн спиновой плотности. При высоких температурах эти сплавы представляют собой суперпарамагнитные материалы со сложным распределением магнитных кластеров по их размерам [23, 24]. Аномалии магнотранспортных свойств двойных сплавов были объяснены в рамках двухфазной магнитной

микроструктуры [25]. На основе анализа низкотемпературных мессбауэровских спектров и данных магнитометрии для двух систем $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$ и $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{30}\text{Ga}_5$ была предложена модель магнитной микроструктуры, состоящей из двух пространственно-разделенных магнитных фаз: ферромагнитного типа и волны спиновой плотности [9]. Принятые модельные представления позволили интерпретировать наблюдаемое поведение этих сплавов во внешнем магнитном поле как результат изменения пространственного распределения и долей магнитных фаз. Однако физические причины наблюдаемых изменений интегральных магнитных характеристик ($\langle m_{\text{Fe}} \rangle$, $\langle B_{hf}^{\text{Fe}} \rangle$, T_C) в тройных системах на основе $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$ с Ga, B, V и Mn, так же как и причины формирования их неоднородной магнитной структуры, остались невыясненным и мотивировали их дальнейшее теоретическое изучение.

Для модельных тройных систем на основе Fe–Al были проведены квантово-механические расчеты постоянной решетки, магнитных моментов и СТМП на основе теории спин-поляризованного функционала плотности. Наблюдаемое в эксперименте увеличение $\langle B_{hf}^{\text{Fe}} \rangle$ при замене атомов Al на Ga подтверждается расчетами (рис. 4) и объясняется увеличением расстояний между атомами железа, которое ведет к росту локальных магнитных моментов (внутри сферы *muffin-tin*), что, в свою очередь, влечет за собой увеличение вклада в СТМП от остовных (внутренних) электронов за счет спиновой поляризации внутренних *s*-уровней *d*-электронами.

Значительное увеличение $\langle B_{hf}^{\text{Fe}} \rangle$ и $\langle m_{\text{Fe}} \rangle$, наблюдающееся экспериментально для системы $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35-x}\text{B}_x$, $x = 5, 10$ ат.%, не воспроизводится теоретическими расчетами. В приведенных результатах не была учтена возможность заселения атомами бора междоузлий. Однако дополнительные расчеты показали увеличение локальных магнитных характеристик для некоторых атомов железа (с 19.6 до 22.3 Тл), в системе Fe–Al–B, в которой атомы бора занимают позиции в междоузлиях. Таким образом, для исследуемых систем требуется уточнение модели и дальнейшее теоретическое изучение магнитной микроструктуры.

Уменьшение среднего СТМП в тройных сплавах Fe–V–Al по сравнению с двойной системой Fe–Al так же наблюдается в *ab initio*-расчетах. При этом была обнаружена стабильная энергетически выгодная магнитная конфигурация, имеющая две неэквивалентные позиции атомов железа с магнитными моментами m_{Fe} 2.15 и 0.01 μ_B . Анализ плотно-

сти *3d*-электронных состояний атомов железа показал, что при замене Fe на V изменяется соотношение заселенностей электронных состояний со спином «вверх» и «вниз» в сторону роста последних, что, в свою очередь, приводит к уменьшению локальных магнитных моментов атомов железа. Расчеты также показывают, что эти изменения не связаны с уменьшением параметра решетки, а являются следствием изменений в *d*-зоне.

В системе Fe–Mn–Al было обнаружено два стабильных магнитных состояния: ферро- и антиферромагнитное. При этом структура, в которой магнитные моменты атомов Mn и Fe расположены антипараллельно, является энергетически менее выгодной (разница составляет 6 мэВ/атом).

Следует отметить, что приведенные на рис. 4 теоретические значения B_{hf}^{Fe} и m_{Fe} рассчитаны для бесконечной периодической структуры, соответствующей одной (единственной) сверхъячейке. Приведенные же здесь экспериментальные значения $\langle B_{hf}^{\text{Fe}} \rangle$ и $\langle m_{\text{Fe}} \rangle$ являются усредненными по всем конфигурациям атомов Fe, возможным в исследуемых интерметаллидах нестехиометрического состава. Тем не менее, несмотря на численное несоответствие полученных в расчётах и в эксперименте значений СТМП и магнитных моментов, наблюдается схожий характер изменения магнитных характеристик в зависимости от атома замещения.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенности синтеза тройных нестехиометрических интерметаллидов $\text{Fe}_{65-x}\text{Al}_{35-y}\text{M}_{x,y}$ ($M_y = \text{Ga, B, Sn}$; $M_x = \text{V, Mn}$; $x = 0, 3, 5, 10$ ат.%) из состояния механосплавленного метастабильного твердого раствора рассмотрены с точки зрения энергии образования. Установлено, что для тройных интерметаллидов Fe–Al–B и Fe–Al–Sn энтальпия заметно растет по сравнению с ее значением для двойной системы $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$. Структурно-фазовая эволюция этих систем (в процессе термообработки) развивается в направлении двойных соединений с наименьшей энтальпией: Fe_2B и Fe_3Al — для системы Fe–Al–B, и Fe–Al (Fe_3Al и/или FeAl) — для системы Fe–Al–Sn. Наиболее отрицательные значения энергии образования получены для систем Fe–Al–V и Fe–Al–Ga, что соответствует образованию однофазного состояния нестехиометрического интерметаллида в «стандартных» согласующихся с равновесной фазовой диаграммой состояний двойной системы Fe–Al условиях.

Наблюдаемые в магнитных и мессбауэровских исследованиях изменения магнитных характеристик (магнитного момента на атоме Fe и сверхтонкого магнитного поля на ядре ^{57}Fe) однофазных тройных интерметаллидов $\text{Fe}_{65-x}\text{Al}_{35-y}\text{M}_{x,y}$ ($\text{M}_y = \text{Ga}, \text{V}, \text{Sn}$; $\text{M}_x = \text{V}, \text{Mn}$; $x = 0, 3, 5, 10$ ат.%) находятся в соответствии с результатами квантово-механических расчетов этих параметров. Для системы Fe–Al–V необходимо уточнение модели и дальнейшее теоретическое изучение магнитной микроструктуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. G. Morris, *Discussion Meeting on the Development of Innovative Iron Aluminium Alloy*, Intermetallics. Special Iss. **13**, 1255 (2005).
2. J. B. Restorff et al., *J. Appl. Phys.* **111**, 023905-1 (2012).
3. C. Bormio-Nunes and O. Hubert, *J. Magn. Magn. Mater.* **393**, 404 (2015).
4. B. Hinterleitner, I. Knapp, M. Poneder et al., *Nature* **576**, 85 (2019).
5. D. R. Noakes, A. S. Arrott, M. G. Belk et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 217201-1 (2003).
6. E. E. Rodriguez, C. Stock, K. L. Krycka et al., *Phys. Rev. B* **83**, 134438 (2011).
7. Е. В. Воронина, А. К. Аль-Саеди, А. Г. Иванова и др., *ФММ* **120**, 1314 (2019).
8. О. Кубашевски, *Диаграммы состояния двойных систем на основе железа*, Металлургия, Москва (1985).
9. E. V. Voronina, A. K. Arzhnikov, A. I. Chumakov et al., *Advances Cond. Mat. Phys.* **18**, 1 (2018).
10. P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran et al., *J. Chem. Phys.* **152**, 074101 (2020).
11. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen et al., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Techn. Universität Wien, Austria (2018).
12. A. K. AlSaedi, A. G. Ivanova, E. V. Voronina et al., *Metal. Mater. Trans. A* **51A**, 5365 (2020).
13. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
14. Е. П. Елсуков, Е. В. Воронина, А. С. Шуравин, *ФММ* **102**, 733 (2006).
15. J. Zou and C. L. Fu, *Phys. Rev. B* **51**, 2115 (1995).
16. A. Kellou, H. I. Feraoun, T. Grosdidier et al., *Acta materialia* **14**, 142 (2006).
17. A. Kellou, T. Grosdidier, and H. Aourag, *Intermetallics* **14**, 142 (2006).
18. J. M. Raulot, A. Fraczkiewicz, T. Cordonnier et al., *J. Mater. Sci.* **43**, 3867 (2008).
19. S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, and H. Katayama-Yoshida, *Phys. Rev. B* **57**, 9642 (1998).
20. J. Feng, B. Xiao, J. C. Chen, and C. T. Zhou, *Sol. St. Sci.* **11**, 259 (2009).
21. Y. Liu, X. Chong, Y. Jiang et al., *Physica B: Cond. Mat.* **506**, 1 (2017).
22. М. Г. Костенко, А. В. Лукоянов, Е. И. Шредер, *Письма в ЖЭТФ* **107**, 128 (2018).
23. Е. П. Елсуков, Е. В. Воронина, А. В. Королев и др., *ФММ* **98**, 30 (2004).
24. Е. В. Воронина, Е. П. Елсуков, С. К. Годовиков и др., *ФММ* **109**, 453 (2010).
25. А. Е. Елсукова, Н. С. Перов, В. Н. Прудников и др., *ФТТ* **50**, 1028 (2008).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАМАГНИЧИВАНИЯ АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В СИЛЬНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ПОЛЯХ (МИНИОБЗОР)

А. А. Красиков, Д. А. Балаев*

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 2 августа 2022 г.,
после переработки 14 сентября 2022 г.
Принята к публикации 26 сентября 2022 г.

Дан краткий обзор исследований и анализа кривых намагничивания $M(H)$ антиферромагнитных наночастиц NiO и ферригидрита во внешних полях до 250 кЭ. Для корректной интерпретации магнитных свойств систем антиферромагнитных наночастиц важен учет высокополевого (более 100 кЭ) участка зависимостей $M(H)$. Анализируются закономерности в формировании дополнительных магнитных подсистем в антиферромагнитно упорядоченных наночастицах из-за влияния размерных эффектов. Проведены количественные оценки указанных дополнительных подсистем — ферромагнитной подсистемы (нескомпенсированный магнитный момент) и подсистемы поверхностных свободных спинов. Показано, что при размере 5 нм антиферромагнитные наночастицы приобретают свойства «наномагнитов», не уступающие таковым для железооксидных ферримагнитных наночастиц того же размера.

Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума
«Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.

DOI: 10.31857/S0044451023010145
EDN: NOLGID

1. ВВЕДЕНИЕ

Увеличивающийся интерес к магнитным наночастицам вызван как расширением областей их возможных применений, так и с точки зрения установления фундаментальных механизмов, определяющих поверхностные и размерные эффекты в частицах экстремально малых размеров. В связи с этим изучение магнитных свойств материалов на основе магнитных наночастиц является неотъемлемой составляющей их характеристики. Кроме того, именно в магнитных свойствах проявляются и влияние большой доли поверхностных атомов, и эффекты конечного размера частиц.

Среди многообразия различных соединений, обладающих магнитным порядком, можно отдельно выделить наночастицы материалов, которые проявляют антиферромагнитное (АФМ) упорядочение. АФМ-материалы в объемном виде проявляют доста-

точно слабый отклик на внешнее магнитное поле, однако в наноразмерных АФМ-частицах формируется ферромагнитная (ФМ) подсистема, в результате чего «наноантиферромагнетик» уже можно считать «наномагнитом». Появление ФМ-свойств у АФМ-наночастиц было предсказано Неелем [1] на основании статистических соображений появления дефектов структуры и частичной декомпенсации ФМ-упорядоченных подрешеток.

Наличие нескомпенсированного магнитного момента АФМ-наночастиц делает эти материалы конкурентоспособными ферро-ферримагнитным наночастицам. Важно, что вся идеология магнитного поведения — суперпарамагнитное состояние, заблокированное состояние, — применяемая к ФМ-наночастицам, распространяется и на АФМ-наночастицы [1–4].

Несмотря на немалое количество экспериментальных методик, позволяющих определять такие важные с точки зрения физического материаловедения параметры, как величина магнитного момента μ_R , приходящегося на частицу, и эффективная (зависящая от размера d частицы) константа маг-

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

нитной анизотропии K_{eff} , магнитометрия является одним из основных прямых методов исследования магнитных свойств. Однако далеко не всегда стандартизированные установки позволяют получать полную информацию об исследуемых системах наночастиц. Это связано с тем, что в большинстве существующих магнитометров при исследованиях кривых намагничивания максимально возможное поле составляет 50–90 кЭ, и этого диапазона может быть недостаточно для корректного определения величины μ_R и вклада других магнитных подсистем, формирующихся в наночастицах. Это, в первую очередь, относится к системам АФМ-наночастиц, в которых, при химической однофазности частиц, присутствует несколько магнитных фаз.

Использование импульсных полей, при которых выделение мощности ограничивается одиночным циклом изменения внешнего поля, является альтернативой стандартным методам исследования кривых намагничивания. При исследованиях объемных материалов импульсные поля применяются для определения высокополевых магнитных переходов [5]. При исследованиях магнитных наночастиц большие значения максимального приложенного поля (сотни килоэрстед) позволяют корректно выделить вклады различных магнитных фаз из кривой намагничивания [6–12]. Кроме того, возможность инверсии поля при импульсе дает возможность изучить динамическое перемагничивание высококоэрцитивных материалов [13–15].

Данная работа является кратким обзором исследований намагничивания АФМ-наночастиц в импульсных магнитных полях [9–13, 16]. Будет показано, что именно диапазон полей более 100 кЭ является «ключевым» для корректного анализа кривых намагничивания и получения информации о магнитных подсистемах, формирующихся в наноразмерных АФМ-частицах. Основное внимание посвящено серии образцов наноразмерного оксида никеля с различным размером частиц (разд. 3), также анализируются результаты, полученные для наноразмерного ферригидрита (разд. 4) в сравнении (разд. 5) с повсеместно изучаемыми ферримагнитными наночастицами магнетита и маггемита.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Установка, генерирующая сильные импульсные поля, и измерение изотерм намагничивания

Оригинальная установка сильных импульсных полей, работающая в Институте физики

им. Л. В. Киренского СО РАН, Красноярск, использует стандартный метод разрядки батареи конденсаторов через соленоид (аналог LCR -контура). Батарея конденсаторов К-75-88 (емкость 1.2 мФ, 64 шт.) имеет возможность коммутации на различную величину полной емкости и напряжение зарядки до 2.5 кВ. Используются самодельные соленоиды с намоткой из $Cu-Nb$ -композита, или берилловой бронзы. При работе соленоид находится в среде жидкого азота [17]. Для измерения намагниченности используется индукционный датчик, представляющий собой систему коаксиальных скомпенсированных катушек, в которую помещался образец. Индуцируемый в катушках сигнал усиливается и записывается цифровым запоминающим осциллографом. Измерения намагниченности в импульсных полях сопоставляются (нормируются по абсолютной величине) с данными вибрационного магнитометра.

Установка может работать в режимах «одной полувольты» и «двух полувольт» [15]. Для исследования кривых намагничивания используется первый режим, в котором колебательный процесс останавливается тиристором после первой полувольты. Для этого режима было получено максимальное поле 400–450 кЭ (при таких величинах количество импульсов ограничено процессами механического разрушения соленоида) [17], а при значениях максимального поля 250–300 кЭ соленоид работает стабильно (так называемый безопасный режим). Изменяя напряжение зарядки конденсаторов и их емкость, возможно получать различные длительности импульса (длительности полувольты), которые обычно варьируются в пределах от 4 и 32 мс. Измерения, проиллюстрированные в данной работе, проведены при длительности импульса 16 мс.

2.2. Образцы

Поскольку данная работа является обзорной, ограничимся частичной характеристикой исследуемых систем наночастиц. Серия образцов наночастиц оксида никеля имела характерные средние размеры 4.5, 8.5 и 23 нм (далее образцы будут обозначены в соответствии с их средними размерами $\langle d \rangle$) [9–12], гистограммы распределения по размерам представлены на рис. 1. Образцы NiO химически однофазны, и значения $\langle d \rangle$ хорошо совпадали с величинами области когерентного рассеяния, определенными из уширения рентгеновских дифракционных пиков.

Температура T_{max} , при которой зависимость $M(H)$ в небольшом поле (100 Э после охлаждения в нулевом внешнем поле) демонстрирует максимум

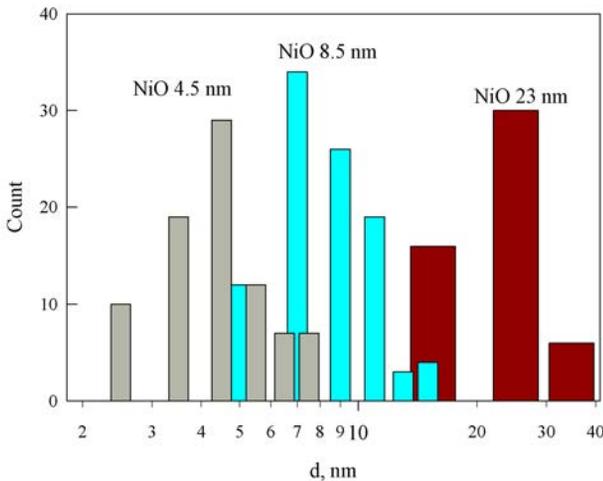


Рис. 1. (В цвете онлайн) Распределение по размерам частиц серии образцов NiO

(обычно связываемый с температурой блокировки суперпарамагнитного состояния) составила 10, 160, 250 К для образцов NiO с размерами 4.5, 8.5, 23 нм, соответственно. В качестве «объемного» NiO (bulk) был взят реактив ОСЧ (особо чистый) с субмикронными размерами гранул.

Ферригидрит (номинальная формула $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) был получен в результате культивирования и выделения из результатов жизнедеятельности бактерий *Klebsiella oxitosa* [18, 19]. Средний размер частиц таких образцов составляет 2.5–3.1 нм, а в результате низкотемпературного отжига при 150 °С в течение 24–240 ч средний размер увеличивается до 5 нм [20–22]. По данным микродифракции это — так называемый двухлинейчатый ферригидрит (два дифракционных кольца или дифракционных пика) [23]. Характеризация с помощью мессбауровской спектроскопии подтвердила однофазность образцов [20–23].

3. РАЗМЕРНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОЧАСТИЦАХ NiO

На рис. 2 приведены изотермы намагничивания $M(H)$ серии наночастиц и объемного NiO при различных температурах. Видна общая тенденция при уменьшении размеров частиц: величина намагниченности растет, а характер кривых намагничивания изменяется от линейной по полю функции к более сложной функциональной зависимости, которая демонстрирует линейный рост только в достаточно больших полях.

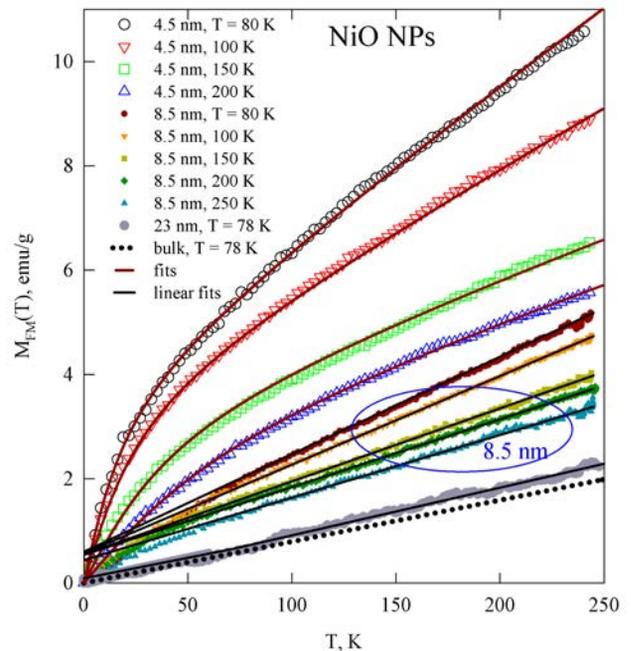


Рис. 2. (В цвете онлайн) Зависимости $M(H)$ для серии образцов наночастиц (NPs) NiO различных размеров при указанных в легенде температурах. Сплошные линии — результаты подгонки; для образца NiO 4.5 нм подгонка выполнена по зависимости (1) с учетом распределения по размерам и выражений (2), (3) (величина μ_R и зависимость $\mu_R(T)$); для образцов NiO 8.5 и 23 нм выполнена аппроксимация высокополевого (более 100 кЭ) участка линейной функцией (второе слагаемое выражения (2))

Обычно кривую намагничивания ансамбля АФМ-наночастиц можно описать выражением

$$M(H) = M_{FM}(H) + \chi_{tot}H, \quad (1)$$

в котором функция $M_{FM}(H)$ отражает процессы ориентации магнитных моментов частиц вдоль внешнего поля (ФМ-подсистема), а линейная часть $\chi_{tot}H$ (χ_{tot} — суммарная магнитная восприимчивость) описывает другие вклады. В заблокированном состоянии описание зависимости $M_{FM}(H)$ затруднительно, но для образцов с размерами 8.5 и 23 нм (для них температура блокировки парамагнитного состояния составляет 160 и 250 К) [9, 11] в диапазоне выше 100 кЭ зависимости $M(H)$ имеют выраженный линейный участок, что позволяет определить величину насыщения $M_{FM}(H)$. Очевидно, что это значение — точка пересечения прямой, описывающей линейный участок, и оси ординат, см. рис. 2.

В разблокированном состоянии зависимость $M_{FM}(H)$ моделируется функцией Ланжевена с учетом распределения частиц по размерам. Для образца NiO 4.5 нм бралась реальная функция

распределения из данных просвечивающей электронной микроскопии (см. рис. 1), а магнитный момент, приходящийся на частицу, полагался зависимым от количества N_{tot} атомов Ni в ней по следующему соотношению:

$$\mu_P \sim \mu_{Ni} N_{tot}^b. \quad (2)$$

Выражение (2) известно как «статистическая гипотеза Нееля» формирования нескомпенсированного момента АФМ-наночастиц [1], в которой показатель степени b принимает различные значения в зависимости от типа дефектов, приводящих к декомпенсации. Для дефектов на поверхности $b = 1/3$, для дефектов как на поверхности, так и в объеме частицы $b = 1/2$, а в случае нечетного количества ФМ-упорядоченных плоскостей в частице $b = 2/3$ [1]. Тщательная обработка данных для образца NiO 4.5 нм [12] показала, что выражение (1) с функцией Ланжевена от параметра $\mu_P H/kT$ (k — постоянная Больцмана) в качестве $M_{FM}(H)$ может достаточно хорошо описать экспериментальные кривые намагничивания при $b = 0.54 \pm 0.2$ и, соответственно, определить величину M_{FM} «в насыщении», далее обозначаемую как M_{S_FM} . Полученное значение $b = 0.54$ для образца NiO 4.5 нм свидетельствует о том, что не только дефекты на поверхности, но и дефекты в объеме (внутри) частицы приводят к формированию нескомпенсированного магнитного момента частиц NiO экстремально малого размера.

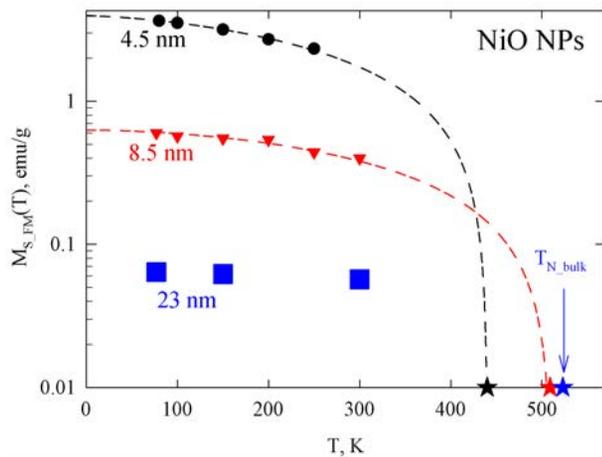


Рис. 3. (В цвете онлайн) Температурная эволюция величины M_{S_FM} (символы), полученная из результатов обработки зависимостей $M(H)$ (рис. 2) для серии образцов NiO. Линии построены по выражению (3) при $a = 1.75$ и $a = 1.5$ для образцов NiO 4.5 и 8.5 нм, соответственно; «звезды» на оси абсцисс соответствуют температурам, при которых значения выражения (3) для величин M_{S_FM} образцов NiO 4.5 и 8.5 нм становятся равными нулю; также обозначена температура Нееля T_{N_bulk} объемного NiO

Температурная зависимость M_{S_FM} для серии образцов NiO приведена на рис. 3. Видно, что уменьшение размера частиц приводит к формированию «ферромагнитной» составляющей, обусловленной нескомпенсированным магнитным моментом. При уменьшении размера от 23 до 4.5 нм величина M_{S_FM} возрастает почти в 50 раз. Температурное изменение M_{S_FM} хорошо следует зависимости

$$M_{S_FM}(T) = M_{S_FM}(T = 0)(1 - \alpha T^a), \quad (3)$$

где α и a — константы. Выражение (3) описывает экспериментальные данные для образцов NiO 4.5 и 8.5 нм при $a = 1.75$ и $a = 1.5$, соответственно. Коэффициент α определяет температуру, до которой существует ФМ-подсистема, и значения этой температуры составляют 440 и 510 К для образцов NiO 4.5 и 8.5 нм. Уменьшение температуры магнитного упорядочения (для объемного NiO температура Нееля составляет 523 К) с уменьшением размеров частиц известно [24, 25], и в данном случае это наблюдается на основании поведения нескомпенсированного момента наночастиц NiO (см. рис. 3).

Перейдем к анализу параметра χ_{tot} в выражении (1). Как видно на рис. 2, наклон (величина χ_{tot}) зависит от размера частиц и уменьшается с ростом температуры. На рис. 4 показаны значения χ_{tot} для серии образцов наночастиц NiO в зависимости от температуры, а также зависимость $\chi_{bulk}(T)$. Параметр χ_{tot} может быть суперпозицией нескольких вкладов, и одним из них является скос подрешеток АФМ-«ядра» частиц, который описывается функцией $\chi_{bulk}H$ (χ_{bulk} — АФМ-восприимчивость объемного материала со случайной ориентацией кристаллографических осей). Очевидно, что для идентификации магнитных подсистем, дающих вклад в χ_{tot} , необходимо вычесть из последней значения χ_{bulk} . С другой стороны, уменьшение χ_{tot} с ростом температуры свидетельствует о возможном парамагнитном поведении части спинов. Поэтому целесообразно разделить зависимость $\chi_{tot}(T)$ на три вклада: 1) $\chi_{bulk}(T)$; 2) «парамагнитный» вклад $\chi_{PM}(T)$, причем, $\chi_{PM}(T) \propto 1/T$ (зависимость $M(H)$ для парамагнитного Ni^{2+} практически линейна при температурах выше 80 К в полях до 250 кЭ); 3) избыточный вклад, обозначенный далее как $\chi_{ex}(T)$. В результате получаем

$$\chi_{tot} = \chi_{bulk} + \chi_{PM} + \chi_{ex}. \quad (4)$$

Как оказалось, температурная эволюция χ_{tot} для образцов NiO 8.5 и 23 нм хорошо описывается первыми двумя слагаемыми выражения (4) ($\chi_{ex} \approx 0$). Сплошные линии на рис. 4 описывают парамагнитное поведение, $\chi_{PM}(T) \propto 1/T$. Для образца NiO

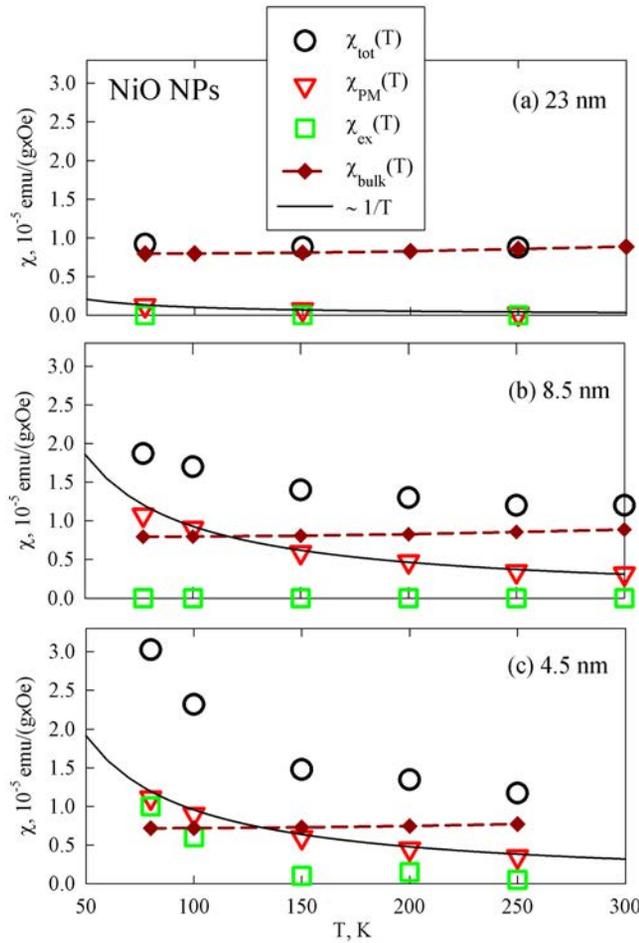


Рис. 4. (В цвете онлайн) Температурная эволюция величин χ_{tot} , полученная из результатов обработки зависимостей $M(H)$ (рис. 2) выражением (1) для серии образцов NiO с различными средними размерами: a — 23 нм; b — 8.5 нм; c — 4.5 нм. Также приведены величины слагаемых правой части выражения (4): χ_{bulk} (магнитная восприимчивость объемного NiO), χ_{PM} и χ_{ex} . Сплошные линии — расчетные для парамагнитного поведения атомов Ni^{2+}

4.5 нм также можно выделить парамагнитную подсистему (рис. 4c), однако здесь появляется «избыточная» восприимчивость χ_{ex} . Наличие дополнительного вклада $\chi_{ex}H$ может быть проявлением еще одного эффекта, предсказанного Неелем [26, 27], а именно, суперантиферромагнитной (SAF) восприимчивости.

Суть эффекта SAF заключается в том, что в АФМ-частицах с четным числом ФМ-плоскостей поверхностные спины под действием приложенного поля (при направлении поля \mathbf{H} перпендикулярно оси легкого намагничивания) «подворачиваются» в большей степени, чем спины «внутренних плоскостей». Это может привести к появлению «избыточной» восприимчивости для частиц, имеющих в диаметре не более нескольких десятков ФМ-упорядо-

ченных плоскостей [6, 8, 26, 27]. В частице среднего размера образца NiO 4.5 нм количество N таких плоскостей может составлять 14–16, и если внешнее поле не превышает характерной величины $h = H_E/N$ (H_E — обменное поле, для NiO $H_E \approx 9700$ кЭ [28]) [6, 8], то SAF-восприимчивость не зависит от внешнего поля.

Достаточно резкое уменьшение χ_{ex} с ростом температуры может быть связано с тем, что эффект SAF проявляется в самых малых частицах, в которых магнитное упорядочение разрушается раньше (см. рис. 3) или температура упорядочения в крайних плоскостях меньше, чем в плоскостях внутри частицы. Тот факт, что для образцов NiO с большими размерами частиц влияния χ_{ex} не замечено, позволяет говорить о возможном проявлении эффекта SAF в наночастицах NiO со средним размером 4.5 нм. Отметим, что в работе [6] наблюдалась избыточная восприимчивость на образцах ферритина (АФМ-упорядоченный ферригидрит в белковой оболочке) в полях до 500 кЭ.

Полученные величины насыщения M_{S_FM} и парамагнитной восприимчивости χ_{PM} позволяют сделать оценки количества спинов N_{FM} и N_{PM} , формирующих нескомпенсированный магнитный момент, и, соответственно, подсистему парамагнитных спинов в частице. Величина N_{FM} определяется или непосредственно из подгонки функцией Ланжевена (аргумент которой $\mu_P H/kT$),

$$N_{FM} \approx \mu_P / \mu_{Ni^{2+}},$$

или из значения M_{S_FM} ,

$$N_{FM} \approx N_{tot} M_{S_FM} / M_{SNiO},$$

где M_{SNiO} — намагниченность насыщения полностью поляризованного NiO. Число парамагнитных спинов, N_{PM} , можно получить из величины χ_{PM} (см. рис. 4). Приведенные на рис. 5 оценки сделаны в приближении частиц кубической формы, $N_{tot} \propto d^3$, и целесообразно сравнить N_{FM} и N_{PM} с количеством поверхностных атомов N_S и с предсказаниями гипотезы Нееля (выражение (2)).

На рис. 5 приведены как расчетные зависимости N_{tot} , N_S , N_{tot}^b , так и величин N_{FM} и N_{PM} в зависимости от размера частиц d . Как видно, количество спинов на поверхности, N_S , значительно превышает N_{FM} и N_{PM} , что свидетельствует о том, что далеко не все поверхностные спины определяют «необычный магнетизм» наноразмерных частиц. Количество нескомпенсированных спинов N_{FM} хорошо согласуется с гипотезой Нееля, причем, как видно на рис. 5, для «больших» (23 нм) частиц ($N_{FM} \approx 180$,

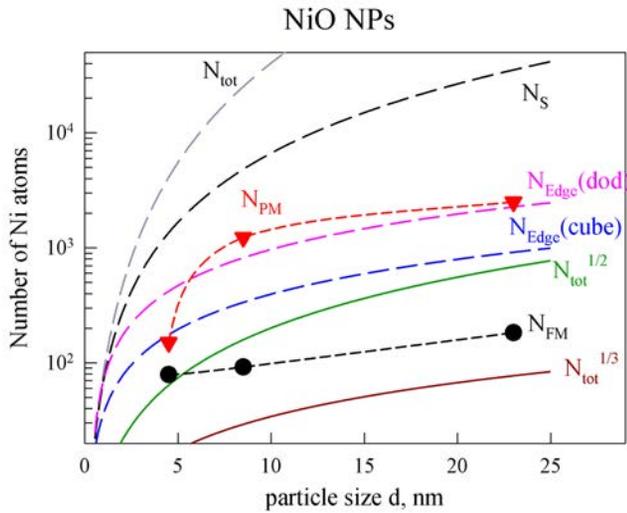


Рис. 5. (В цвете онлайн) Количество атомов никеля в частице NiO среднего размера для ФМ-подсистемы N_{FM} и парамагнитной подсистемы N_{PM} в зависимости от размера частиц для серии образцов NiO (символы). Линии иллюстрируют расчетные зависимости количества атомов никеля в частице N_{tot} , на ее поверхности N_S , на ребрах частицы кубической $N_{Edge(cube)}$ и додекаэдрической $N_{Edge(dod)}$ формы, а также по гипотезе Нееля (выражение (2)) при $b = 1/2$ и $b = 1/3$

$b \approx 0.43$) имеет место промежуточное значение между случаями дефектов на поверхности ($b = 1/3$) и в объеме ($b = 1/2$) частиц. При уменьшении размеров частиц величина N_{FM} приближается к величине, соответствующей случаю дефектов и на поверхности, и в объеме частиц: $N_{FM} \approx 90$, $b \approx 0.45$ для образца NiO 8.5 нм; $N_{FM} \approx 80$, $b \approx 0.54$ для NiO 4.5 нм.

Таким образом, с уменьшением размера частиц большую роль в формировании нескомпенсированного момента играют не только поверхностные дефекты, но и дефекты в объеме частиц. Это подтверждается тем, что для образца NiO 4.5 нм в случае только дефектов на поверхности гипотеза Нееля (выражение (2) при $b = 1/3$) предсказывает значение $N_{FM} = 16$, что в несколько раз меньше экспериментальной величины $N_{FM} \approx 80$.

Что касается парамагнитной подсистемы, то на рис. 5 видно, что количество свободных спинов N_{PM} также значительно меньше количества поверхностных атомов N_S , причем $N_{PM} > N_{FM}$. На рис. 5 мы сопоставили N_{PM} с количеством атомов на ребрах идеальных частиц кубической формы $N_{Edge(cube)}$ и на ребрах додекаэдра $N_{Edge(dod)}$ (додекаэдр является одним из габитусов кристаллов кубической сингонии). Видна неплохая корреляция между изменением N_{PM} и N_{Edge} для различных размеров частиц. Вышесказанное указывает на то, что парамагнитная подсистема формируется из свободных спинов,

находящихся на выпуклых (острых) частях поверхности частиц.

В заключение данного раздела отметим, что если для анализа кривых намагничивания использовать диапазон полей только до 60–90 кЭ (как в стандартных измерениях намагниченности), то полученные величины N_{FM} , χ_{tot} , χ_{PM} , χ_{ex} различались бы в 2–3 раза, что привело бы к некорректному определению величин N_{FM} и N_{PM} , формирующих магнитные подсистемы в наноразмерных частицах NiO.

4. ОСОБЕННОСТИ НАМАГНИЧИВАНИЯ ФЕРРИГИДРИТА

Гидрооксид железа ферригидрит является составной частью жизненно важного объекта живых организмов — ферритина, который выполняет функцию хранения железа в организме. Ферригидрит существует только в виде наноразмерных частиц и может быть получен химическим методом или выделен из продуктов жизнедеятельности микроорганизмов. Обычно средний размер частиц составляет 2–4 нм, и достаточно сложно получить частицы существенно большего размера.

За последние два с лишним десятилетия было проведено немало исследований ферритина и ферригидрита, в том числе изучались их магнитные свойства [20–23, 29–39]. Отметим основные характерные черты кривых намагничивания этих систем. Выражение (1) при

$$M_{FM}(H) = M_0 L \left(\frac{\mu_P H}{kT} \right),$$

где L — функция Ланжевена, неплохо описывает экспериментальные данные в области температур суперпарамагнитного состояния. Для определения μ_P необходимо иметь в виду, что величины μ_P и M_0 являются связанными (не являются свободными подгоночными параметрами), а более корректные результаты получаются при учете распределения по магнитным моментам частиц [32]. В этом случае

$$M_{FM}(H) = N_P \int L \left(\frac{\mu_P H}{kT} \right) f(\mu_P) \mu_P d\mu_P, \quad (5)$$

где $f(\mu_P)$ — функция распределения по магнитным моментам частиц, N_P — число частиц в единице массы образца. Однако получаемая при описании зависимостей $M(H)$ ферритина и ферригидрита температурная эволюция АФМ-восприимчивости $\chi_{tot}(T)$ имеет нехарактерный для АФМ вид — убывает с ростом температуры [29–39]. Такое поведение или не обсуждалось, или приписывалось эффекту SAF

(см. разд. 3); отметим также, что для ферригидрита величина АФМ-восприимчивости χ_{bulk} неизвестна. Проиллюстрируем ниже, как расширение диапазона полей [16] позволяет объяснить вышеописанное противоречие.

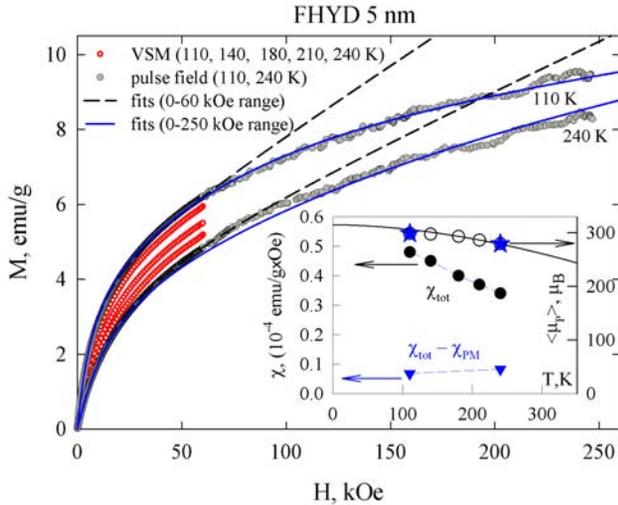


Рис. 6. (В цвете онлайн) Изотермы намагничивания образца ферригидрита со средним размером частиц 5 нм. Эксперимент — символы, до 60 кЭ — данные VSM (вибрационный магнитометр), до 250 кЭ — импульсная методика. Линии — подгонка по выражению (1) с учетом распределения $f(\mu_P)$ по выражению (5); штриховые линии — обработка данных VSM до 60 кЭ, сплошные линии — обработка данных до 250 кЭ с учетом подсистемы малых магнитных моментов. Вставка: температурная эволюция $\langle\mu_P\rangle(T)$ (сплошная линия — выражение (3) при $a = 1.8$) и $\chi_{tot}(T)$, а также разности восприимчивостей $\chi_{AFM}(T) = \chi_{tot}(T) - \chi_{PM}(T)$, полученной с учетом подсистемы малых магнитных моментов

На рис. 6 приведены зависимости $M(H)$ для образца ферригидрита (FHYD) 5 нм. Если обрабатывать данные до 60 кЭ (VSM — вибрационный магнитометр), то результирующая зависимость $\chi_{tot}(T)$ убывает с ростом температуры [16, 22], см. вставку к рис. 6 (на ней также приведена зависимость $\mu_P(T)$, полученная с использованием выражения (5)). Если первое слагаемое выражения (1) соответствует состоянию, близкому к насыщению, то наклон зависимости $M(H)$ в сильных полях определяется слагаемым $\chi_{tot}H$. Однако если рассмотреть значительно больший диапазон внешних полей, до 250 кЭ, см. рис. 6, то видно, что экспериментальные данные имеют значительно меньший наклон, чем результаты подгонки, описывающие эксперимент до 60 кЭ. Основываясь на результатах разд. 3, можно предположить, что в наночастицах ферригидрита формируется дополнительная парамагнитная подсистема свободных спинов. Тщательный анализ

кривых намагничивания для данных до 250 кЭ показал [16], что 1) в рамках одной функции распределения $f(\mu_P)$ (логнормальное распределение с варьируемыми средним размером и дисперсией) добиться согласия не удастся; 2) подсистема, которая ведет себя подобно парамагнетика, образована не одиночными свободными спинами Fe^{3+} , а магнитными моментами $(20-40)\mu_B$ (в зависимости от среднего размера частиц).

Результирующие подгоночные зависимости $M(H)$, полученные с учетом малых магнитных моментов, показаны на рис. 6. Вставка к рис. 6 иллюстрирует поведение $\mu_P(T)$ (эта зависимость осталась такой же, как и при анализе данных до 60 кЭ) и получаемой АФМ-восприимчивости $\chi_{AFM}(T) = \chi_{tot}(T) - \chi_{PM}(T)$. Что касается эффекта SAF, то для его наблюдения на ферригидрите необходимы еще большие поля (до 500 кЭ); результаты для ферритина приведены в работах [6, 8, 36].

Таким образом, анализ кривых намагничивания наночастиц ферригидрита в достаточно больших полях (до 250 кЭ) позволяет избежать противоречия, заключающегося в нетипичном поведении АФМ-восприимчивости: при учете малых магнитных моментов $\chi_{AFM}(T)$ — слабо возрастающая с ростом температуры функция, подобная поведению АФМ-восприимчивости антиферромагнетика со случайными направлениями кристаллографических осей. Наличие подсистемы малых магнитных моментов в ферригидрите может быть связано с неоднородностью его плотности (поверхность частиц обеднена железом) [23].

5. СРАВНЕНИЕ ВЕЛИЧИН НАМАГНИЧЕННОСТИ ФМ-ПОДСИСТЕМЫ В АФМ-НАНОЧАСТИЦАХ С НАМАГНИЧЕННОСТЬЮ НАСЫЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ ФЕРРИМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Рассмотрим такую магнитную характеристику АФМ-наночастиц, как намагниченность насыщения M_{S_FM} . Это, фактически, максимальный отклик ФМ-подсистемы или связанная с M_{S_FM} величина — нескомпенсированный магнитный момент μ_P ; очевидно, $M_{S_FM} = \mu_P/V$. На рис. 7 приведены величины M_{S_FM} для наночастиц NiO (указанные в разд. 3 данные) и ферригидрита (см. разд. 4; также взяты результаты тех работ, где авторы принимали во внимание функцию распределения по размерам или магнитным моментам частиц по выражениям (1), (5)). Видна общая тенденция, заключающаяся

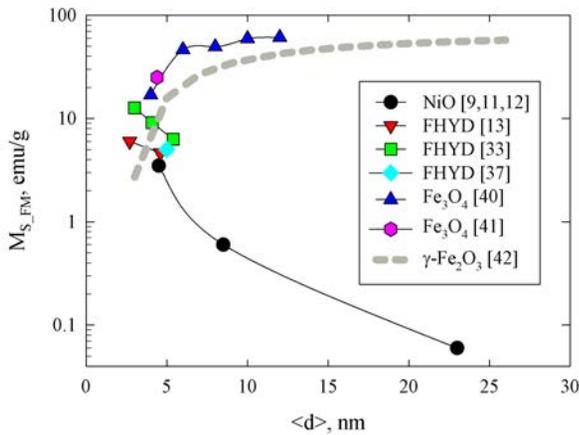


Рис. 7. (В цвете онлайн) Величина намагниченности насыщения M_{S_FM} при 4 К в зависимости от среднего размера частиц $\langle d \rangle$ для образцов АФМ-наночастиц NiO и ферригидрита, а также ферримагнитных магнетита Fe₃O₄, маггемита γ -Fe₂O₃ по данным указанных в легенде работ

ся в значительном увеличении M_{S_FM} с уменьшением размера АФМ-наночастиц как для NiO, так и для ферригидрита. Ясно, что $M_S = 0$ для субмикронных АФМ-частиц. Большие значения M_{S_FM} для ферригидрита при примерно одинаковых размерах частиц ферригидрита и NiO объясняются большей величиной магнитного момента атома железа. Также на рис. 7 приведены значения M_{S_FM} для широко исследуемых ферримагнитных наночастиц магнетита Fe₃O₄ и маггемита γ -Fe₂O₃, взятые из известных литературных источников [40–42] (см. легенду на рис. 7). Величины M_{S_FM} для субмикронных частиц Fe₃O₄ и γ -Fe₂O₃ составляют примерно 93 и 70 э.м.е./г, соответственно. Уменьшение намагниченности насыщения для ферримагнитных оксидных наночастиц при уменьшении их размеров связано с формированием поверхностного слоя, в котором магнитоактивные атомы (Fe³⁺) не принимают участия в формировании магнитного момента частицы из-за разупорядочения и дефектов. Магнитные моменты этих поверхностных атомов ведут себя как парамагнитная или, при низких температурах, как спин-стекольная подсистема [43]. Эволюция M_{S_FM} с уменьшением размера d обычно хорошо следует зависимости

$$M_{S_FM} = M_{S_bulk} (1 - 2l_d/d)^3, \quad (6)$$

где M_{S_bulk} — намагниченность насыщения объемного материала, l_d — толщина разупорядоченного «магнитомертвого» слоя [40–42]. Величина l_d имеет порядок 1 нм [40–42], и это приводит к тому, что уменьшение M_{S_FM} для Fe₃O₄ и γ -Fe₂O₃ становится критическим при размерах частиц менее 10 нм.

Как видно на рис. 7, значения M_{S_FM} для АФМ-наночастиц и для ФМ-наночастиц становятся практически совпадающими при размере d около 5 нм, а при меньших размерах частиц M_{S_FM} для АФМ-наночастиц может иметь даже большее значение, чем для ФМ-наночастиц. Это, очевидно, связано с различной ролью дефектов в формировании магнитных свойств наноразмерных АФМ- и ФМ-частиц при уменьшении их размеров. Для ФМ-частиц дефекты (преимущественно на поверхности) деструктивно сказываются на величине намагниченности насыщения, согласно выражению (6). Для АФМ-частиц дефекты, напротив, приводят к большей декомпенсации АФМ-упорядоченных подрешеток и, соответственно, большей величине намагниченности насыщения (M_{S_FM}). При этом с уменьшением размера АФМ-частиц проявляется рост влияния поверхностных дефектов, а также дефектов в объеме частиц.

6. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

С уменьшением размеров АФМ-частиц в них начинает формироваться ФМ-подсистема, вклад которой становится значимым и доминирующим при размере частиц менее 10 нм. Количественно, эта подсистема состоит из нескольких десятков или одной-двух сотен ФМ-упорядоченных спинов. Эти величины неплохо согласуются со статистической гипотезой Нееля, подразумевающей образование ФМ-подсистемы из-за дефектов структуры на поверхности и в объеме частиц. При этом с уменьшением размера частиц, помимо очевидного вклада поверхностных дефектов, большую роль начинают играть дефекты в объеме частиц. Температурная эволюция ФМ-подсистемы указывает на то, что она существует вместе с основной АФМ-подсистемой.

Помимо АФМ- и ФМ-подсистем, можно также выделить еще один «сорт» поверхностных спинов, которые, находясь преимущественно на выпуклых и острых гранях частиц, обменно не связаны с АФМ-«ядром» и не входят в ФМ-подсистему. Вклад этой подсистемы, ведущей себя как парамагнетик при достаточно высоких температурах, не мал, количество таких спинов на порядок превышает количество спинов ФМ-подсистемы. Корректные оценки количества спинов, формирующих «новые» подсистемы (помимо основной АФМ-подсистемы), возможно получить из анализа кривых намагничивания только в полях, значительно превышающих стандартный диапазон 60–90 кЭ.

Отметим одно обстоятельство, делающее АФМ-наночастицы конкурентоспособными наночастицам оксидов железа (магнетиту и маггемиту) в тех практических приложениях, в которых важны малость размеров и значительная величина магнитного момента частицы. Для частиц размером 5 нм намагниченность насыщения ФМ-подсистемы АФМ-наночастиц становится такой же, как и для частиц магнетита и маггемита того же размера. Это, с учетом некоторых преимуществ конкретных АФМ-материалов (например, ферригидрит нетоксичен для живых организмов, включая человека), указывает на перспективность их практических применений в медицинских приложениях и биотехнологиях.

Благодарности. Авторы благодарны В. Л. Кириллову за синтез серии образцов NiO, О. Н. Мартьянову за сотрудничество и обсуждение результатов по наночастицам NiO, В. П. Ладыгиной за синтез наноферригидрита, С. В. Столяру и Р. С. Исхакову за сотрудничество и обсуждение результатов по ферригидриту, А. Д. Балаеву, К. А. Шайхутдинову, С. И. Попкову за решающий вклад в реализацию установки импульсных полей.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Néel, *C. R. Acad. Sci. Paris* **252**, 4075 (1961).
2. S. Mørup, D. E. Madsen, C. Fradsen, C. R. H. Bahl, and M. F. Hansen, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 213202 (2007).
3. Yu. L. Raikher and V. I. Stepanov, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 204120 (2008).
4. Ю. Л. Райхер, В. И. Степанов, *ЖЭТФ* **134**, 514 (2008).
5. N. V. Kostyuchenko, I. S. Tereshina, E. A. Tereshina-Chitrova, L. A. Ivanov, M. Paukov, D. I. Gorbunov, A. V. Andreev, M. Doerr, G. A. Politova, A. K. Zvezdin, S. V. Veselova, A. P. Pyatakov, A. Miyata, O. Drachenko, and O. Portugall, *Phys. Rev. Mater.* **5**, 074404 (2021).
6. N. J. O. Silva, A. Millan, F. Palacio, E. Kampert, U. Zeitler, and V. S. Amaral, *Phys. Rev. B* **79**, 104405 (2009).
7. C. Gilles, P. Bonville, K. K. W. Wong, and S. Mann, *Eur. Phys. J. B* **17**, 417 (2000).
8. C. Gilles, P. Bonville, H. Rakoto, J. M. Broto, K. K. W. Wong, and S. Mann, *J. Magn. Magn. Mater.* **241**, 430 (2002).
9. Д. А. Балаев, А. А. Дубровский, А. А. Красиков, С. И. Попков, А. Д. Балаев, К. А. Шайхутдинов, В. Л. Кириллов, О. Н. Мартьянов, *ФТТ* **59**, 1524 (2017).
10. S. I. Popkov, A. A. Krasikov, A. A. Dubrovskiy, M. N. Volochaev, V. L. Kirillov, O. N. Martyanov, and D. A. Balaev, *J. Appl. Phys.* **126**, 103904 (2019).
11. S. I. Popkov, A. A. Krasikov, D. A. Velikanov, V. L. Kirillov, O. N. Martyanov, and D. A. Balaev, *J. Magn. Magn. Mater.* **483**, 21 (2019).
12. D. A. Balaev, A. A. Krasikov, S. I. Popkov, S. V. Semenov, M. N. Volochaev, D. A. Velikanov, V. L. Kirillov, and O. N. Martyanov, *J. Magn. Magn. Mater.* **539**, 168343 (2021).
13. D. A. Balaev, A. A. Krasikov, S. I. Popkov, A. A. Dubrovskiy, S. V. Semenov, D. A. Velikanov, V. L. Kirillov, and O. N. Martyanov, *J. Magn. Magn. Mater.* **515**, 167307 (2020).
14. С. И. Попков, А. А. Красиков, С. В. Семенов, А. А. Дубровский, С. С. Якушкин, В. Л. Кириллов, О. Н. Мартьянов, Д. А. Балаев, *ФТТ* **62**, 395 (2020).
15. D. A. Balaev, I. S. Poperechny, A. A. Krasikov, S. V. Semenov, S. I. Popkov, Y. V. Knyazev, V. L. Kirillov, S. S. Yakushkin, O. N. Martyanov, and Y. L. Raikher, *J. Phys. D* **54**, 275003 (2021).
16. Д. А. Балаев, С. И. Попков, А. А. Красиков, А. Д. Балаев, А. А. Дубровский, С. В. Столяр, Р. Н. Ярославцев, В. П. Ладыгина, Р. С. Исхаков, *ФТТ* **59**, 1920 (2017).
17. А. А. Быков, С. И. Попков, А. М. Паршин, А. А. Красиков, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* №2, 3 (2015).
18. Д. А. Балаев, А. А. Дубровский, А. А. Красиков, С. В. Столяр, Р. С. Исхаков, В. П. Ладыгина, Е. Д. Хилажева, *Письма в ЖЭТФ* **98**, 160 (2013).
19. С. В. Столяр, Д. А. Балаев, В. П. Ладыгина, А. И. Панкрац, Р. Н. Ярославцев, Д. А. Великанов, Р. С. Исхаков, *Письма в ЖЭТФ* **111**, 197 (2020).

20. Д. А. Балаев, А. А. Красиков, А. А. Дубровский, С. В. Семенов, О. А. Баюков, С. В. Столяр, Р. С. Исаков, В. П. Ладыгина, Л. А. Ищенко, *ЖЭТФ* **146**, 546 (2014).
21. Д. А. Балаев, А. А. Красиков, С. В. Столяр, Р. С. Исаков, В. П. Ладыгина, Р. Н. Ярославцев, О. А. Баюков, А. М. Воротынов, М. Н. Волочаев, А. А. Дубровский, *ФТТ* **58**, 1724 (2016).
22. D. A. Balaev, A. A. Krasikov, A. A. Dubrovskiy, S. I. Popkov, S. V. Stolyar, O. A. Bayukov, R. S. Iskhakov, V. P. Ladygina, and R. N. Yaroslavtsev, *J. Magn. Magn. Mater.* **410**, 71 (2016).
23. Yu. V. Knyazev, D. A. Balaev, S. V. Stolyar, O. A. Bayukov, R. N. Yaroslavtsev, V. P. Ladygina, D. A. Velikanov, and R. S. Iskhakov, *J. Alloys Comp.* **851**, 156753 (2021).
24. S. Thota, J. H. Shim, and M. S. Seehra, *J. Appl. Phys.* **114**, 214307 (2013).
25. N. Rinaldi-Montes, P. Gorria, D. Martínez-Blanco, A. B. Fuertes, I. Puente-Orench, L. Olivi, and J. A. Blanco, *AIP Adv.* **6**, 056104 (2016).
26. L. Néel, *C. R. Acad. Sci. Paris* **253**, 1286 (1961).
27. L. Néel, *C. R. Acad. Sci. Paris* **253**, 203 (1961).
28. F. L. A. Machado, P. R. T. Ribeiro, J. Holanda, R. L. Rodríguez-Suárez, A. Azevedo, and S. M. Rezende, *Phys. Rev. B* **95**, 104418 (2017).
29. A. Punnoose, T. Phanthavady, M. S. Seehra, N. Shah, and G. P. Huffman, *Phys. Rev. B* **69**, 054425 (2004).
30. S. A. Makhlof, F. T. Parker, and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **55**, R14717 (1997).
31. M. S. Seehra, V. S. Babu, A. Manivannan, and J. W. Lynn, *Phys. Rev. B* **61**, 3513 (2000).
32. N. J. O. Silva, V. S. Amaral, and L. D. Carlos, *Phys. Rev. B* **71**, 184408 (2005).
33. Y. Guyodo, S. K. Banerjee, R. Lee Penn, D. Burleson, T. S. Berquo, T. Seda, and P. Solheid, *Phys. Earth Planet. Inter.* **154**, 222 (2006).
34. Ю. Л. Райхер, В. И. Степанов, С. В. Столяр, В. П. Ладыгина, Д. А. Балаев, Л. А. Ищенко, М. Балашов, *ФТТ* **52**, 277 (2010).
35. M. S. Seehra, V. Singh, X. Song, S. Bali, and E. M. Eyring, *J. Phys. Chem. Sol.* **71**, 1362 (2010).
36. R. P. Guertin, N. Harrison, Z. X. Zhou, S. McCall, and F. Drymiotis, *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 97 (2007).
37. C. Rani and S. Tiwari, *Physica B* **513**, 58 (2017).
38. C. Rani and S. Tiwari, *J. Magn. Magn. Mater.* **385**, 272 (2015).
39. C. Parmar and G. S. Parmar, *J. Supercond. Nov. Magn.* **33**, 441 (2020).
40. P. Dutta, S. Pal, M. S. Seehra, N. Shah, and G. P. Huffman, *J. Appl. Phys.* **105**, 07B501 (2009).
41. V. L. Kirillov, D. A. Balaev, S. V. Semenov, K. A. Shaikhutdinov, and O. N. Martyanov, *Mater. Chem. Phys.* **145**, 75 (2014).
42. A. Millan, A. Urtizberea, N. J. O. Silva, F. Palacio, V. S. Amaral, E. Snoeck, and V. Serin, *J. Magn. Magn. Mater.* **312**, L5 (2007).
43. Yu. A. Koksharov, S. P. Gubin, I. D. Kosobudsky, G. Yu. Yurkov, D. A. Pankratov, L. A. Ponomarenko, M. G. Mikheev, M. Beltran, Y. Khodorkovsky, and A. M. Tishin, *Phys. Rev. B* **63**, 012407 (2000).

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛОС НЕПРОПУСКАНИЯ СПИН-ВОЛНОВОГО СИГНАЛА В МЕАНДРОВЫХ СТРУКТУРАХ ИЗ ЖИГ

Ю. А. Губанова^{a*}, В. А. Губанов^a, Е. Н. Бегинин^a, А. В. Садовников^a

^a Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского
410012, Саратов, Россия

Поступила в редакцию 3 августа 2022 г.,
после переработки 3 августа 2022 г.
Принята к публикации 4 сентября 2022 г.

Ммеандровый волновод из железо-иттриевого граната (ЖИГ) с различной вариацией профиля исследован на возможность управления полос непропускания поверхностных спиновых волн. Для выявления механизма управления запрещенными зонами в тонких пленках ЖИГ использовался метод конечных элементов. Решена электродинамическая задача и построены дисперсионные характеристики спиновых волн при изменении геометрических параметров меандра. Подробно изучен характер изменения частотных диапазонов брэгговских запрещенных зон в зависимости от профиля меандра. Продемонстрировано, что спин-волновая волноводная 3D-структура с нарушенной трансляционной симметрией, использующая вертикальный спин-волновой транспорт, обеспечивает передачу информационного сигнала в трехмерной конфигурации магнонных сетей.

Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума «Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.

DOI: 10.31857/S0044451023010157
EDN: NOUCLP

1. ВВЕДЕНИЕ

В течение последнего десятилетия идет стремительное развитие магноники [1–3]. Спиновые волновые кванты (магноны), распространяющиеся в магнитных материалах, благодаря своим уникальным свойствам могут быть использованы в перспективных системах обработки информационных сигналов с малыми затратами энергии на различных пространственно-временных масштабах. Низкое энергопотребление обеспечивается тем, что магноны являются без зарядных квазичастиц и в процессе их распространения в слоях магнитного диэлектрика почти не выделяется джоулево тепло [4, 5]. В связи с этим использование магнонных структур на основе магнитных диэлектрических материалов представляется весьма перспективным под-

ходом к созданию компонентной базы электроники с использованием новых физических принципов. Магнонные кристаллы, основанные на трехмерных наноструктурных материалах, могут расширить функциональные возможности магнонных устройств по сравнению с планарными структурами, благодаря обменному и дипольному взаимодействиям между слоями структуры [6–8]. В данной работе рассмотрена магнонно-кристаллическая 3D-структура типа меандр в которой происходит распространение поверхностных спиновых волн (ПСВ). Методом конечных элементов на основе решения уравнения Максвелла построены дисперсионные характеристики и показана возможность управления запрещенными зонами спиновых волн в меандровой структуре.

2. ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Сечение элементарной ячейки периодического 3D-магнонного волновода представлено на рис. 1.

* E-mail: yulya29022095@gmail.com

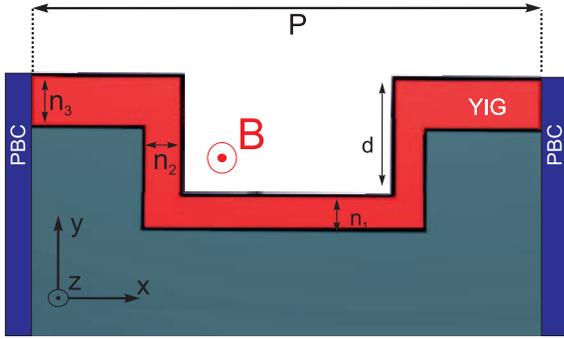


Рис. 1. Поперечное сечение элементарной ячейки меандровой структуры

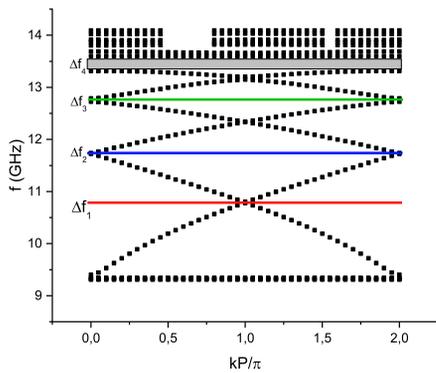


Рис. 2. Дисперсионная характеристика исследуемой структуры

Геометрические размеры структуры, используемые для моделирования, имели следующие значения: период структуры постоянен и равен $P = 740$ нм, толщина горизонтальных и вертикальных секций n_1, n_2, n_3 50 нм, соответственно, глубина структуры $d = 120$ нм. Намагниченность насыщения ЖИГ $M_0 = 1.39 \cdot 10^{-5}$ А/м. Структура намагничена до насыщения внешним статическим магнитным полем $B_0 = 0.126$ Тл направленным вдоль оси z . В плоскости (xz) структура считается безграничной, ПСВ распространяются вдоль оси x . При численном моделировании использовались периодические граничные условия на краях элементарной ячейки, как показано на рис. 1.

Сегмент исследуемого периодического 3D-магнитного волновода из ЖИГ в поперечном сечении представлен на рис. 1. Параметры используемы для моделирования имели следующие значения: период структуры $P = 740$ нм, высота горизонтальных секций n_1 и $n_2 = 50$ нм, толщина вертикальных секций $n_2 = 50$ нм, глубина

структуры $d = 120$ нм.

В программном продукте *COMSOL Multiphysics* было проведено численное моделирование распространения ПСВ путем решения системы уравнений Максвелла методом конечных элементов. С учетом гармонической зависимости от времени электромагнитных полей $e^{j\omega t}$, вектор напряженности электрического поля E удовлетворяет следующему уравнению:

$$\Delta \times (\hat{\mu}^{-1} \nabla \times E) - k^2 \varepsilon E = 0,$$

где $k = \omega/c$ — волновое число в вакууме, $\omega = 2\pi/f$ — круговая частота, f — частота электромагнитной волны, $\varepsilon = 14$ — эффективное значение диэлектрической проницаемости для ЖИГ. Тензор магнитной проницаемости имеет вид

$$\hat{\mu} = \begin{pmatrix} \mu(f) & -i\mu_a(f) & 0 \\ i\mu_a(f) & \mu(f) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\mu(f) = \frac{f_B(f_n + f_M) - f^2}{f_B^2 - f^2},$$

$$\mu_a(f) = \frac{f_M f}{f_B^2 - f^2},$$

где $f_M = \gamma\mu_0 M_0 = 4.9$ ГГц, $f_B = \gamma B_0(x)$, $\gamma = 28$ ГГц/Тл — гиромангнитное отношение в ЖИГ пленке. На рис. 2 представлены результаты численного моделирования дисперсионных характеристик ПСВ в структуре при одинаковой толщине горизонтальных и вертикальных сегментов $n_1 = n_2 = n_3 = 50$ нм. На дисперсионной характеристике наблюдается только один частотный диапазон Δf_4 Брегговских запрещенных зон в которых спиновые волны не распространяются. При данной геометрии структуры в спектре ПСВ вблизи волнового числа $k = k_B = \pi/P$ не наблюдается открытия частотных диапазонов $\Delta f_1 - \Delta f_3$, потому что рассматриваемая структура обладает симметрией типа «скользящая плоскость».

Для анализа изменения дисперсионной характеристики при нарушении симметрии типа «скользящая плоскость» были проведены расчеты при изменении высоты нижней горизонтальной секции n_1 в диапазоне от 10 до 90 нм с шагом 10 нм. На рис. 3 представлена дисперсионная характеристика при $n_1 = 20$ нм (панель а) и $n_1 = 80$ нм (панель б). На полученной дисперсионной характеристике наблюдается открытие частотных диапазонов $\Delta f_1 - \Delta f_3$ брегговских запрещенных зон.

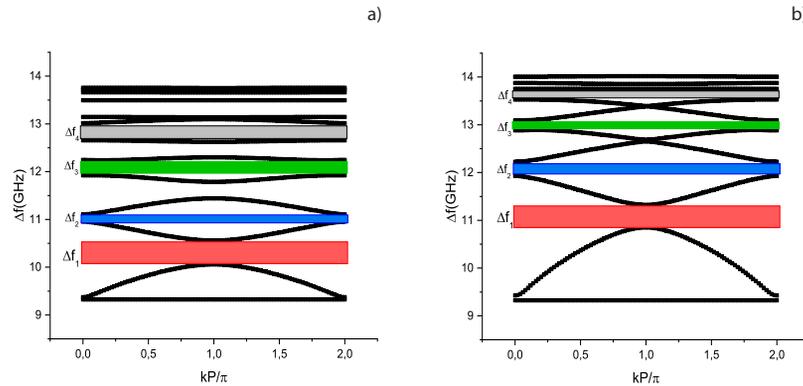


Рис. 3. Дисперсионная характеристика меандрового волновода при параметре $n_1 = 20$ нм (панель а) и $n_1 = 80$ нм (панель б)

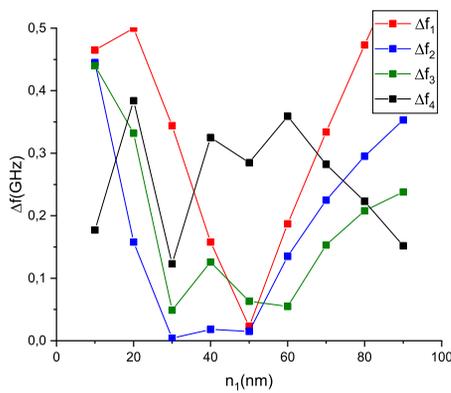


Рис. 4. Зависимость ширины частотных диапазонов брэгговских запрещенных зон от изменения параметра n_1

На рис. 4 приведена зависимость частотных диапазонов брэгговских запрещенных зон от толщины нижней горизонтальной секции n_1 .

При значении параметра $n_1 = 10$ нм величина частотного диапазона первой, второй и четвертой полос непропускания максимальна и составляет 0.45 ГГц. При этом для $n_1 = 30$ нм для частотных диапазонов $\Delta f_2 - \Delta f_3$ наблюдается минимальное значение частотой полосы непропускания СВ, а для Δf_1 закрытие запрещенной зоны.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью метода конечных разностей исследованы режимы управления запрещенными зонами в спектрах спиновых волн, распространяющихся в периодической структуре из ЖИИГ с меандровым профилем. Продемонстриро-

вана возможность изменения ширины Брегговской запрещенной зоны при изменении параметров профиля структуры. Полученные результаты могут представлять интерес для разработки управляемых метаповерхностей на основе магнитных метаматериалов. Меандровые магнитные структуры могут найти применение при разработке и изготовлении СВЧ-фильтров на основе наноразмерных магнитнокристаллических структур.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10191).

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Noginova, V. Gubanov, M. Shahabuddin et al., *Appl. Magn. Resonance* **52**, 749 (2021).
2. A. V. Sadovnikov, G. Talmelli, G. Gubbiotti et al., *J. of Magn. and Magn. Mat.* **544**, 168670, (2022).
3. A. V. Chumak, P. Kabos, M. Wu et al., *Roadmap on spin-wave computing*, *JarXiv preprint arXiv 2111.00365*, (2021).
4. С. А. Никитов, А. Р. Сафин, Д. В. Калябин и др., *Успехи физических наук*, **190**, 1009 (2020) [S. A. Nikitov, A. R. Safin, D. V. Kalyabin et al., *Physics-Uspekhi* **63**, (2020)].
5. K. Vogt, F. Y. Fradin, J. E. Pearson et al., *Nature communications* **5**, 1 (2014).
6. G. Gubbiotti, A. Sadovnikov, E. Beginin et al., *Appl. Phys. Lett.* **118**, 162405 (2021).
7. S. A. Nikitov, Ph. Tailhades, and C. S. Tsai, *J. of Magn. and Magn. Mat.* **236**, (2001).
8. С. А. Никитов, А. Р. Сафин, Д. В. Калябин и др., *УФН*, **190**, 1009 (2020).

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:

акад. А. Ф. АНДРЕЕВ (председатель),
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