

ISSN 0367-6765

Том 87, Номер 3

Март 2023



ИЗВЕСТИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ



www.sciencejournals.ru

В журнале "Известия Российской академии наук. Серия физическая" публикуются полнотекстовые статьи, подготовленные по материалам лучших докладов, рекомендованных программными комитетами научных конференций, симпозиумов и совещаний, созываемых Российской академией наук.



СОДЕРЖАНИЕ

Том 87, номер 3, 2023

Фундаментальные проблемы и тенденции в магнетизме

Дрейф доменных границ в монокристаллических пластинах со сложным характером магнитной анизотропии

Д. С. Мехоношин, Л. А. Памятных 310

Спектры эффектов магнитного двойного лучепреломления и дихроизма в магнитных коллоидах с различным размером частиц

К. В. Ерин, В. И. Вивчарь, Е. И. Шевченко 315

Применение различных воздействий для получения обособленных или ориентированных магнитных наночастиц

И. М. Долуденко, Д. Р. Хайретдинова, Д. Л. Загорский, А. Ризванова, А. Э. Муслимов, В. М. Каневский, Л. В. Панина 321

Магнитооптическая спектроскопия композитов GaSb–MnSb

Е. А. Ганьшина, И. М. Припеченков, Н. Н. Перова, Е. С. Каназакова, Л. Н. Овешников, М. Джалолиддинзода, А. И. Риль, А. Б. Грановский, Б. А. Аронзон 328

Исследование влияния температуры на магнитооптический эффект изменения прозрачности магнитной эмульсии

С. С. Белых, К. В. Ерин, В. В. Фурсова 333

Особенности теплового расширения в сплавах замещения на основе тяжелых редкоземельных металлов $R_{1-x}^{I}R_x^{II}Fe_2$

З. С. Умхаева, И. С. Терёшина, Н. Ю. Панкратов, И. М. Алиев, М. Р. Хоменко 338

Поведение газовых включений в магнитной жидкости в микроканалах различной формы под действием неоднородного магнитного поля

П. А. Ряполов, Е. А. Соколов, Е. В. Шельдешова, Д. А. Калюжная, А. О. Васильева 343

Влияние конфигурации магнитного поля на отрыв газовых пузырьков в магнитной жидкости

П. А. Ряполов, Е. А. Соколов, Д. А. Калюжная 348

Материалы на основе RCo_2 и $RMnSi$ для твердотельного магнитного охлаждения

И. С. Терёшина, Ю. А. Овченкова, Г. А. Политова, Н. Ю. Панкратов 353

Динамика вектора намагниченности свободного слоя спинового вентиля с планарной анизотропией под действием магнитных полей произвольного направления

Ю. А. Юсипова, В. А. Скиданов 359

Формирование скирмионов в тонких пленках CoPt зондом атомно-силового микроскопа

А. Г. Темирязов, А. В. Здорейщев, М. П. Темиряева 368

Магнитострикция в феррит-гранате $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$, синтезированного модифицированным методом сжигания геля при использовании этиленгликоля

Ф. В. Зеленов, Т. Н. Тарасенко, О. Е. Ковалёв, З. Ф. Кравченко, В. В. Бурховецкий, В. И. Михайлов, А. В. Головчан 373

Магнитные и диэлектрические свойства двойного перовскита $Sr_2MnTiO_{5.87}$

Р. М. Еремина, Т. И. Чупахина, Р. Г. Батулин, Д. В. Попов, Ю. А. Деева, А. А. Мирзорахимов 377

Влияние кристаллографической анизотропии магнитной пленки на детектирование частотно-модулированного сигнала

Ф. Ф. Асадуллин, Д. А. Плешев, В. С. Власов, В. И. Щеглов 383

Адсорбция органических красителей магнитными наночастицами $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	
<i>О. С. Иванова, И. С. Эдельман, А. Э. Соколов, Е. С. Светлицкий, С. М. Жарков, А. Л. Сухачев, Ч. Р. Лин, Ю. Ж. Чэнь</i>	390
Конкурирующие эффекты замещений в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.9}(\text{Mg}_y\text{Ge}_z)_{0.1}\text{O}_{3+\gamma}$	
<i>А. Г. Баделин, И. М. Державин, В. К. Карнасюк, С. Х. Эстемирова</i>	396
Жидкокристаллические композиты углеродных нанотрубок в магнитном поле: переход от молекулярно-статистической модели к феноменологической теории	
<i>Д. А. Петров</i>	402
Макроскопическая спиральность суспензии хиральных магнитных частиц на основе нематического жидкого кристалла	
<i>Д. П. Сокольник, Д. В. Макаров</i>	408
Роль замещений марганцем катионов железа в изменении магнитных и электрических характеристик магнитоэлектриков $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05$ и 0.15)	
<i>Т. Н. Тарасенко, В. И. Михайлов, З. Ф. Кравченко, В. В. Бурховецкий, А. И. Изотов, Ю. А. Легенький, А. М. Живулько, К. И. Янушкевич, С. С. Аплеснин</i>	412
Управление режимами распространения спиновой волны в волноводе из железо-иттриевого граната посредством локального лазерного нагрева	
<i>В. А. Губанов, В. В. Кругляк, А. В. Садовников</i>	417
Магнитные и упругие колебания в кристалле марганец-цинковой шпинели в области спиновой переориентации	
<i>Л. Н. Котов, П. А. Северин, В. С. Власов, В. В. Миронов</i>	422
Рост и электротранспортные характеристики эпитаксиальных тонких пленок иридата стронция	
<i>И. Е. Москаль, К. Е. Нагорных, А. М. Петржик, Ю. В. Кислинский, К. И. Константианян, А. В. Шадрин, Г. А. Овсянников</i>	429
Пиннинг вихрей при перемещении турбулентных волн перемангничивания в антидот пленках со сквозными и несквозными отверстиями	
<i>В. В. Зверев</i>	434
Структура и ФМР характеристики магнитных композитных пленок ($\text{CoFeB} + \text{SiO}_2$)	
<i>Л. Н. Котов, В. А. Устюгов, В. С. Власов, А. А. Уткин, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников</i>	441
Эффекты старения в критическом поведении анизотропных ультратонких гейзенберговских пленок	
<i>М. А. Шляхтич, П. В. Прудников</i>	446
Ферромагнетизм и две магнитные фазы в рутиле (TiO_2), имплантированном ионами кобальта: влияние температуры и ориентации рутила	
<i>Е. М. Бегишев, И. Р. Вахитов, Н. М. Лядов, В. И. Нуждин, В. Ф. Валеев, В. В. Базаров, Д. М. Кузина, Р. И. Хайбуллин</i>	450

Contents

Vol. 87, No. 3, 2023

Fundamental Problems and Trends in Magnetism

Domain wall drift in single crystal plates with complex magnetic anisotropy <i>D. S. Mekhonoshin, L. A. Pamyatnykh</i>	310
Spectra of the effects of magnetic birefringence and dichroism in magnetic colloids with different particle sizes <i>C. V. Yerin, V. I. Vivchar, E. I. Shevchenko</i>	315
Application of various influences to obtain isolated or oriented nanoparticles <i>I. M. Doludenko, D. R. Khairtdinova, D. L. Zagorsky, A. Rizvanova, A. E. Muslimov, V. M. Kanevsky, L. V. Panina</i>	321
Magneto-optical spectroscopy of GaSb–MnSb composites <i>E. A. Ganshina, I. M. Pripechenkov, N. N. Perova, E. S. Kanazakova, L. N. Oveshnikov, M. Jaloliddinzoda, A. I. Ril', A. B. Granovsky, B. A. Aronzon</i>	328
Investigation of the effect of temperature on the magneto-optical effect of changing the transparency of a magnetic emulsion <i>S. S. Belykh, C. V. Yerin, V. V. Fursova</i>	333
Features of thermal expansion in substitution alloys based on heavy rare-earth metals $R_{1-x}R_x^{II}Fe_2$ <i>Z. S. Umkhaeva, I. S. Tereshina, N. Yu. Pankratov, I. M. Aliev, M. R. Khomenko</i>	338
Dynamics of multiphase magnetic fluid systems in microchannels of different shapes in a nonhomogeneous magnetic field <i>P. A. Ryapolov, E. A. Sokolov, E. V. Shel'deshova, D. A. Kalyuzhnaya, A. O. Vasilyeva</i>	343
Effect of the magnetic field configuration on the detachment of gas bubbles in a magnetic fluid <i>P. A. Ryapolov, E. A. Sokolov, D. A. Kalyuzhnaya</i>	348
Materials based on RCo_2 and $RMnSi$ for solid-state magnetic cooling <i>I. S. Tereshina, I. A. Ovchenkova, G. A. Politova, N. Yu. Pankratov</i>	353
Dynamics of the magnetization vector of the spin-valve free layer with planar anisotropy under the action of magnetic fields of the arbitrary direction <i>Iu. A. Iusipova, V. A. Skidanov</i>	359
Formation of skyrmions in thin CoPt films with an atomic force microscope probe <i>A. G. Temiryazev, A. V. Zdoroveishchev, M. P. Temiryazeva</i>	368
The magnetostriction in garnet ferrite $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ synthesizing by the modified method of gel combustion using ethylene glycol <i>F. V. Zelenov, T. N. Tarasenko, O. E. Kovalev, Z. F. Kravchenko, V. V. Burkhovetskii, V. I. Mikhaylov, A. V. Golovchan</i>	373
Magnetic and dielectric properties double perovskite $Sr_2MnTiO_{5.87}$ <i>R. M. Eremina, T. I. Chupakhina, R. G. Batulin, D. V. Popov, Yu. A. Deeva, A. A. Mirzorakhimov</i>	377
The influence of magnetic film anisotropy on the frequency-modulated signal detection <i>F. F. Asadullin, D. A. Pleshev, V. S. Vlasov, V. I. Shcheglov</i>	383
Adsorption of organic dyes by $Fe_3O_4@C$, $Fe_3O_4@C@C$, $Fe_3O_4@SiO_2$ magnetic nanoparticles <i>O. S. Ivanova, I. S. Edelman, A. E. Sokolov, E. S. Svetlitsky, S. M. Zharkov, A. L. Sukhachev, Ch. R. Lin, Yu. Zh. Chen</i>	390

Competitive effects of substitutions in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.9}(\text{Mg}_y\text{Ge}_z)_{0.1}\text{O}_{3+\gamma}$ system <i>A. G. Badelin, I. M. Derzhavin, V. K. Karpasyuk, S. Kh. Estemirova</i>	396
Liquid-crystal composites of carbon nanotubes in a magnetic field: bridging from the molecular-statistical model to phenomenological theory <i>D. A. Petrov</i>	402
Macroscopic helicity of a suspension of chiral magnetic particles based on nematic liquid crystal <i>D. P. Sokolchik, D. V. Makarov</i>	408
The role of manganese substitutions of iron cations in changes of magnetic and electrical characteristics of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ magnetoelectrics ($x = 0.05$ and 0.15) <i>T. N. Tarasenko, V. I. Mikhaylov, Z. F. Kravchenko, V. V. Burkhovetskyi, A. I. Izotov, Yu. A. Legenkii, A. M. Zhyvulka, K. I. Yanushkevich, S. S. Aplesnin</i>	412
Control of spin wave propagation modes in the yttrium iron garnet waveguide by means of local laser heating <i>V. A. Gubanov, V. V. Kruglyak, A. V. Sadovnikov</i>	417
Magnetic and elastic oscillations in manganese-zinc spinel crystal in the region of spin reorientation <i>L. N. Kotov, P. A. Severin, V. S. Vlasov, V. V. Mironov</i>	422
Growth and electron transport characteristics of epitaxial thin strontium iridate films <i>I. E. Moskal, K. E. Nagornykh, A. M. Petrzhik, Yu. V. Kislinsky, K. I. Konstantinyan, A. V. Shadrin, G. A. Ovsyannikov</i>	429
Pinning of vortices during the passage of turbulent magnetization reversal waves in antidot films with through and non-through holes <i>V. V. Zverev</i>	434
Structure and FMR characteristics of magnetic composite films ($\text{CoFeB} + \text{SiO}_2$) <i>L. N. Kotov, V. A. Ustyugov, V. S. Vlasov, A. A. Utkin, Yu. E. Kalinin, A. V. Sitnikov</i>	441
Aging effects in critical behavior of Heisenberg anisotropic ultrathin films <i>M. A. Shlyakhtich, P. V. Prudnikov</i>	446
Ferromagnetism and two magnetic phases in rutile (TiO_2) implanted with cobalt ions: effect of substrate temperature and orientation <i>E. M. Begishev, I. R. Vakhitov, N. M. Lyadov, V. I. Nuzhdin, V. F. Valeev, V. V. Bazarov, D. M. Kuzina, R. I. Khaibullin</i>	450

Фундаментальные проблемы и тенденции в магнетизме

Редакторы тематического выпуска
докт. физ.-мат. наук **Е. В. Мостовщикова**
докт. физ.-мат. наук **З. В. Гареева**
канд. физ.-мат. наук **Т. П. Гаврилова**

УДК 537.611.3

ДРЕЙФ ДОМЕННЫХ ГРАНИЦ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАСТИНАХ СО СЛОЖНЫМ ХАРАКТЕРОМ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ

© 2023 г. Д. С. Мехоношин¹, *, Л. А. Памятных¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”, Екатеринбург, Россия

*E-mail: dmitry.mehonoshin@urfu.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Выполнено 2D-моделирование статических и динамических структур магнитных доменных границ в массивной монокристаллической пластине-(111), сочетающей кубическую и одноосную магнитную анизотропию. Установлено наличие дрейфа доменных границ в низкочастотном гармоническом магнитном поле и динамическая деформация структуры доменных границ.

DOI: 10.31857/S0367676522700545, EDN: HESOF0

ВВЕДЕНИЕ

Одним из активно развивающихся направлений спинтроники в последнее время является динамика магнитных доменных границ (ДГ), что обусловлено перспективами разработки новых типов устройств магнитной памяти. В концепции магнитной трековой памяти [1, 2] передача информации осуществляется путем управляемого смещения массива ДГ вдоль нанопроволоки под действием импульсов спин-поляризованного тока. Использование токовых импульсов для смещения ДГ имеет ограничения, связанные с высоким тепловыделением при требуемых для перемещения ДГ плотностях тока. Другим типом воздействия, приводящим к однонаправленному смещению ДГ, может быть переменное магнитное поле. Так, например, в [3] в пленках Pt/Co/Pt экспериментально продемонстрировано однонаправленное смещение цилиндрических магнитных доменов под действием однородного осциллирующего магнитного поля, приложенного под углом к плоскости пленки, а в [4] построена 1D-модель движения ДГ в нанопроволоке, предсказывающая наряду с колебательным движением поступательное движение ДГ в переменном магнитном поле.

Поступательное смещение массива полосовых доменов под действием переменного магнитного поля в направлении, перпендикулярном плоскости ДГ, известно как дрейф магнитных доменных границ и экспериментально изучено в монокристаллических пластинах и пленках ферритов-гранатов [5–7]. Для одномерных ДГ теоретические

модели дрейфа для ферро- и ферримагнетиков предложены в [8–11]. При этом известно, что в реальных пластинах возможен дву- и трехмерный характер распределения намагниченности в ДГ, в том числе возможны и асимметричные вихревые ДГ [12, 13], а закономерности динамики ДГ в случае дву- и трехмерного распределения намагниченности значительно отличаются от таковых для одномерных ДГ [14]. В настоящей работе была поставлена задача установления методом микромагнитного 2D-моделирования статических и динамических структур ДГ и возможности их дрейфа в переменном магнитном поле в массивных пластинах с кристаллической многоосной и наведенной одноосной магнитной анизотропией.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Проведено компьютерное моделирование статических и динамических 2D-распределений намагниченности в ферромагнитной монокристаллической пластине с поверхностью, ориентированной параллельно плоскости (111). Схема пластины приведена на рис. 1. Оси x, y, z пластины были направлены вдоль кристаллографических направлений $[0\bar{1}1]$, $[111]$ и $[\bar{2}11]$ соответственно. Пластина обладала одновременно кубической магнитокристаллической с константой $K_1 < 0$ и наведенной одноосной анизотропией с константой $K_u > 0$. Тип магнитной анизотропии пластины является типичным для монокристаллов ферритов-гранатов, изучавшихся в [6, 7]. С учетом знаков констант анизотропии осями лег-

кого намагничивания (ОЛН) являлись оси типа 111, одна из которых перпендикулярна поверхности пластины, а три других составляют с ней угол $\varphi_0 \approx 19.5^\circ$. ОЛН наведенной одноосной анизотропии была направлена вдоль оси $[\bar{1}11]$. Значения констант магнитной анизотропии K_1 , K_u и намагниченности насыщения M_s были близки к параметрам реальных пластин ферритов-гранатов [6, 7]: $K_1 = -6000$ эрг $\cdot$ см $^{-3}$, $K_u = 900$ эрг $\cdot$ см $^{-3}$, $M_s = 19$ Гс. При данном наборе параметров векторы намагниченности в доменах будут направлены вдоль оси $[\bar{1}11]$.

Расчетная область имела форму прямоугольной призмы с размерами $L_x \times L_y \times L_z$, здесь L_x соответствует периоду полосовой доменной структуры, L_y — толщина пластины, $L_z \gg L_x, L_y$ — ширина пластины. По направлениям x и z на расчетную область были наложены периодические граничные условия. Толщина пластины L_y устанавливалась равной 10 мкм, что соизмеримо с толщинами пластин ферритов-гранатов, изученных в [6, 7]. Шаг сетки в направлениях x и y составлял 40 нм.

Объемную плотность полной энергии пластины можно записать в виде:

$$w = w_{ex} + w_u + w_c + w_s + w_z, \quad (1)$$

где учтены объемные плотности энергий обменного взаимодействия w_{ex} , одноосной w_u и кубической w_c анизотропии, магнитостатического взаимодействия w_s и взаимодействия с внешним магнитным полем w_z . Данные объемные плотности могут быть выражены следующим образом:

$$w_{ex} = A \left[\left(\frac{\partial \vec{m}}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vec{m}}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vec{m}}{\partial z} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где A — обменный параметр, $\vec{m} = \vec{M}/M_s$ — приведенный вектор намагниченности, M_s — намагниченность насыщения;

$$w_u = -K_u (\vec{m} \cdot \vec{u})^2, \quad (3)$$

$$w_c = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2), \quad (4)$$

где K_u, K_1 — константы одноосной и кубической анизотропии, соответственно, $\vec{u} = \frac{1}{3}\vec{e}_y + \frac{2\sqrt{2}}{3}\vec{e}_z$ — единичный вектор, направленный вдоль ОЛН одноосной анизотропии, α_i — направляющие косинусы;

$$w_s = -\frac{1}{2}(\vec{M} \cdot \vec{H}_m), \quad (5)$$

$$w_z = -(\vec{M} \cdot \vec{H}), \quad (6)$$

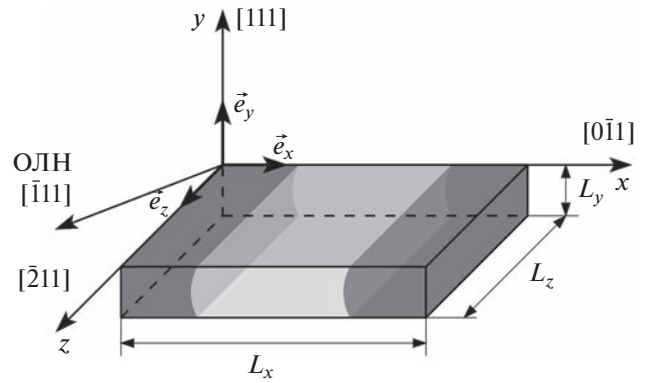


Рис. 1. Геометрия задачи.

где $\vec{H}_m$ — напряженность размагничивающего поля, $\vec{H}$ — напряженность внешнего магнитного поля.

Для исследования динамики ДГ решалось уравнение Ландау—Лифшица—Гильберта, расчеты произведены в пакете микромагнитного моделирования mumax3 [15].

В пластине задавалась структура, состоящая из трех доменов с чередующимися направлениями вектора намагниченности (для выполнения периодических граничных условий по направлению x). Векторы намагниченности в доменах были направлены вдоль и против ОЛН, ДГ имели одномерную блоховскую либо неелевскую структуру, после чего проводилась процедура минимизации полной энергии пластины. Размер пластины $L_x = 49$ мкм, соответствующий периоду полосовой доменной структуры, подобран из условия минимума плотности полной энергии пластины.

СТАТИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ДОМЕННЫХ ГРАНИЦ

Равновесные структуры ДГ пластины при отсутствии магнитного поля приведены на рис. 2. Независимо от исходных структур ДГ, реализующиеся в пластине ДГ относятся к типу асимметричных вихревых блоховских ДГ (см. вихревое распределение намагниченности на рис. 2б). Если определить полярность ДГ как знак проекции вектора намагниченности на направление оси y , то в пластине возможно существование полосовой доменной структуры как с ДГ одинаковой полярности (рис. 2а), так и с чередующейся полярностью (рис. 2б). Полярность ДГ однозначно определяется направлением разворота вектора намагниченности в ДГ (хиральностью ДГ), которая в свою очередь определяется хиральностью ДГ в исходно задаваемой (до минимизации энергии) структуре. Характерной особенностью структуры ДГ при рассматриваемом типе магнитной анизо-

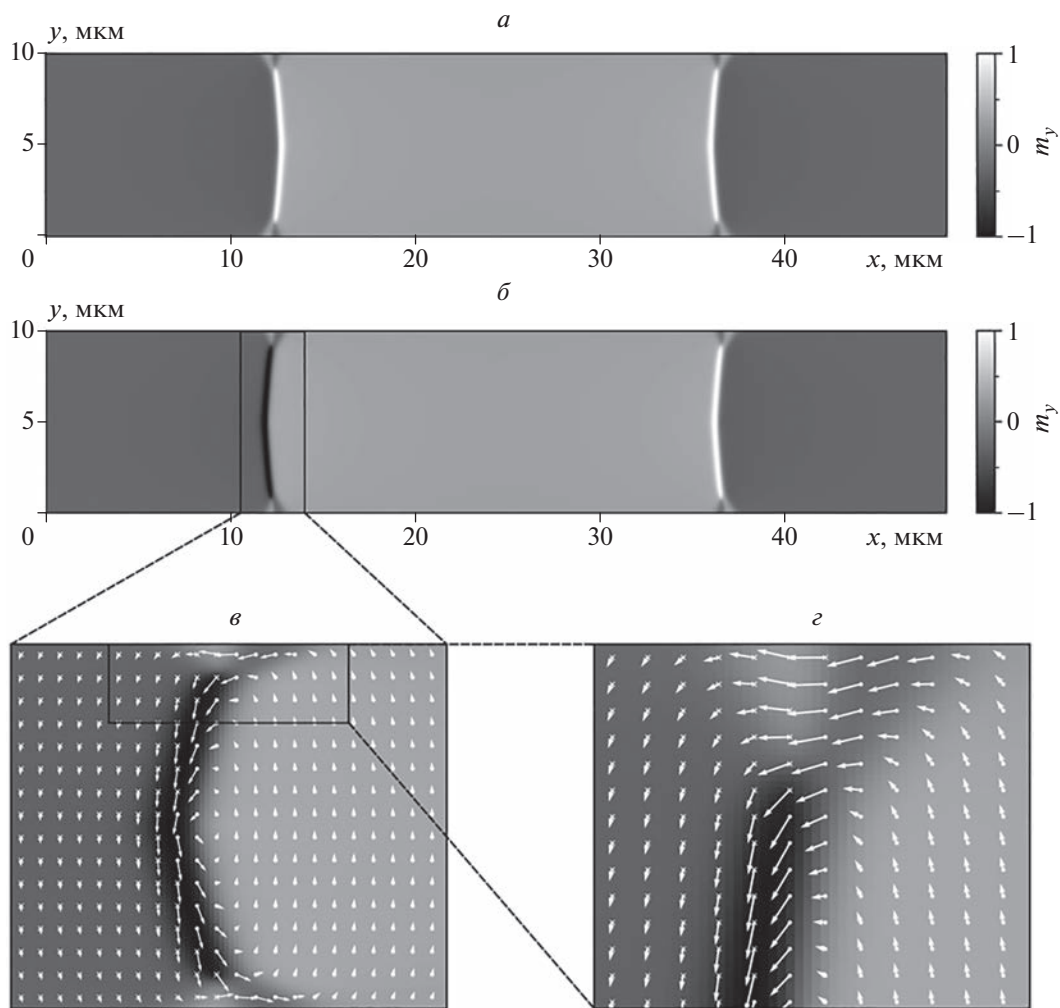


Рис. 2. Статические распределения m_y компоненты приведенного вектора намагниченности в xy -сечении пластины в отсутствии внешнего магнитного поля. Структуры пластин с одинаковой (а) и чередующейся (б) полярностями доменных границ. Распределение m_y компоненты приведенного вектора намагниченности в доменной границе (в), в области замыкания магнитного потока (г). На рисунках в, г для большей наглядности соотношения сторон не пропорциональны реальным размерам областей.

тропии является отсутствие вырождения для направления изгиба центральной части ДГ при заданной полярности ДГ. Для ДГ положительной полярности (светлые ДГ на рис. 2а, 2б) центральные части ДГ смещены в сторону домена с $m_y > 0$ (светло-серый цвет на рис. 2), для ДГ отрицательной полярности — в сторону домена с $m_y < 0$ (темно-серый цвет на рис. 2).

Вблизи поверхности пластины в ДГ имеются области замыкания магнитного потока, структура которых показана на рис. 2г. Особенности устройства этих областей могут быть объяснены наличием двух наклонных ОЛН кристаллической анизотропии $[1\bar{1}1]$ и $[11\bar{1}]$, не совпадающих с ОЛН наведенной анизотропии.

ДИНАМИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ДОМЕННЫХ ГРАНИЦ В ПЕРЕМЕННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Проведено численное моделирование движения ДГ в структурах, представленных на рис. 2а и 2б, под действием переменного магнитного поля $H(t) = H_0 \sin \omega t$, направленного вдоль оси y с частотой $\omega = 2\pi \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Используемое значение частоты поля взято вдали от области ферромагнитного резонанса для исключения влияния прецессии намагниченности в доменах на динамику ДГ.

На рис. 3а приведена зависимость координат ДГ x_{DW} от времени для пластины с чередующейся полярностью ДГ, при амплитуде магнитного поля $H_0 = 30 \text{ Э}$. Видно, что в установившемся режиме

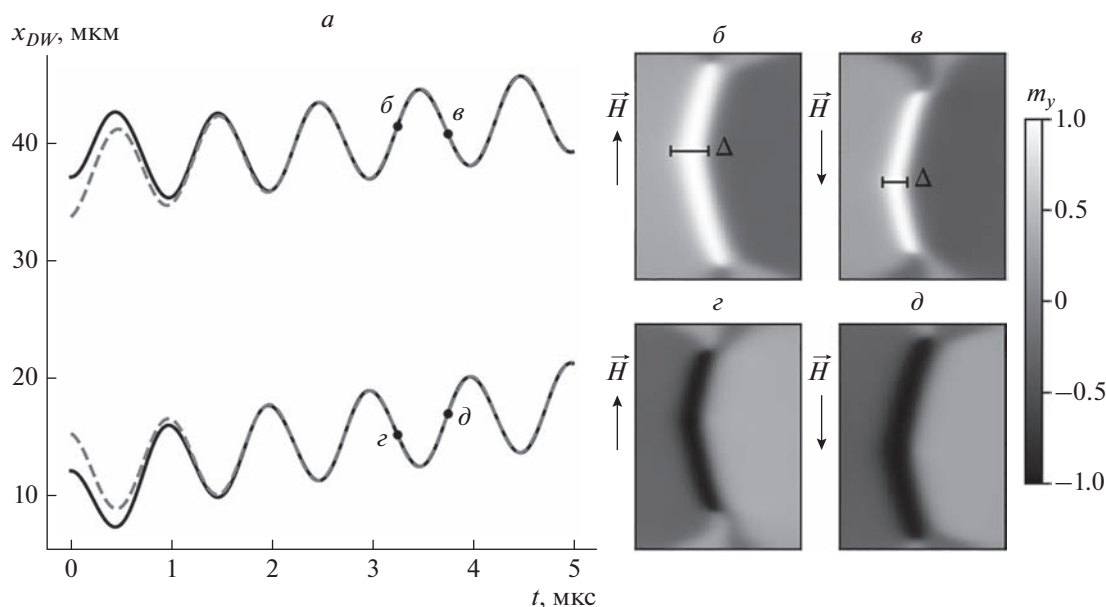


Рис. 3. Зависимости координат x_{DW} доменных границ от времени при действии переменного поля частотой $f = 10^6$ Гц, амплитудой $H_0 = 30$ Э (сплошные линии) (a). Пунктирными линиями показаны аппроксимации зависимостей $x_{DW}(t)$ суммой синусоиды и линейной функции. Распределения m_y компоненты приведенного вектора намагниченности в xy -сечении в области, включающей доменную границу (δ – ϵ). Ширина области на рисунках (δ – ϵ) – 9 мкм.

доменные границы помимо колебательного движения движутся поступательно в положительном направлении оси x , т.е. имеет место дрейф ДГ. Полученные зависимости $x_{DW}(t)$ были аппроксимированы суммой синусоиды и линейной функции (пунктирная линия на рис. 3). Средняя скорость дрейфа ДГ в данном случае составляет $V_{dr} = 1.2$ м/с. Для доменных структур с одинаковой полярностью ДГ дрейфового движения ДГ не возникало.

В результате сложного характера магнитной анизотропии рассматриваемой пластины вектор намагниченности в ДГ имеет компоненту по оси y , вследствие чего прикладываемое вдоль этой оси магнитное поле H не только приводит к колебаниям ДГ, но и оказывает влияние на внутреннюю структуру ДГ. На рис. 3б–3д показаны фрагменты распределения компоненты m_y приведенного вектора намагниченности вблизи ДГ с положительной полярностью при противоположных направлениях внешнего магнитного поля. При $H_y > 0$ центральная часть ДГ (имеющая $m_y > 0$) занимает больший объем за счет сжатия областей замыкания магнитного потока вблизи поверхностей, а также увеличения ширины центральной части Δ (рис. 3б); при противоположном направлении поля $\vec{H}$ области замыкания магнитного потока расширяются, а ширина центральной части ДГ уменьшается (рис. 3в). Для ДГ

отрицательной полярности форма ДГ меняется противоположным образом (рис. 3г, 3д). Если предположить, что для двумерных ДГ подвижность границы μ прямо пропорциональна ширине границы Δ , как в одномерном случае [16], подвижность ДГ положительной полярности становится больше при ее движении в положительном направлении оси x (рис. 3б), чем при движении ДГ в противоположном направлении (рис. 3в), что обуславливает дрейф ДГ в положительном направлении оси x в осциллирующем магнитном поле. Следует отметить, что на важность изменения ширины ДГ в процессе ее дрейфа в одномерном случае указывалось в работах [4, 11]. Влияние областей замыкания магнитного потока на процесс дрейфа ДГ требует отдельного исследования и выходит за рамки данной статьи. Для возникновения дрейфа полосовой доменной структуры как целого в переменном магнитном поле необходимо асимметричное изменение структуры соседних ДГ. Таким образом, дрейф ДГ полосовой доменной структуры возможен только в случае чередующейся полярности доменных границ, что также согласуется с результатами, полученными в рамках одномерных моделей [4, 8, 10, 11].

Прямое количественное сопоставление полученных результатов с результатами экспериментальных работ [6, 7] затруднительно вследствие значительного отличия исследованного частотного диапазона ($f = 10$ – 1200 Гц) в работах [6, 7] от значения частоты магнитного поля, использованного в

данной работе ($f = 10^6$ Гц), однако значения скорости дрейфа ДГ ($V_{dr} = 0.3\text{--}1.0$ м/с), установленные в [5] при частоте поля $f = 5$ МГц, согласуются по порядку величины с полученными в настоящей работе ($V_{dr} = 1.2$ м/с).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом численного микромагнитного 2D-моделирования установлено, что в массивных ($L = 10$ мкм) монокристаллических пластинах (111), обладающих кристаллической четырехосной и наведенной одноосной магнитной анизотропией, устойчивыми являются асимметричные вихревые блоховские доменные границы. Показано наличие дрейфа ДГ в переменном магнитном поле частотой $\omega = 2\pi \cdot 10^6$ с⁻¹, приложенном перпендикулярно плоскости пластины, в полосовой доменной структуре с чередующейся полярностью границ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках темы государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FEUZ-2023-0020), а также в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”. Авторы выражают благодарность Памятных Сергею Евгеньевичу за обсуждения постановки задачи работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Parkin S.S.P., Hayashi M., Thomas L.* // Science. 2008. V. 320. No. 5873. P. 190.
2. *Kumar D., Jin T., Sbiaa R. et al.* // Phys. Reports. 2022. V. 958. P. 1.
3. *Moon K.W., Kim D.H., Yoo S.C. et al.* // Sci. Reports. 2015. V. 5. No. 1. Art. No. 9166.
4. *Moon K.W., Kim D.H., Kim C. et al.* // J. Phys. D. 2017. V. 50. No. 12. Art. No. 125003.
5. *Власко-Власов В.К., Успенская Л.С.* // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. № 4. С. 1483; *Vlasko-Vlasov V.K., Uspenskaya L.S.* // Sov. Phys. JETP. 1986. V. 64. No. 4. P. 874.
6. *Памятных Л.А., Мехоношин Д.С., Памятных С.Е. и др.* // ФТТ. 2019. Т. 61. № 3. С. 483; *Pamyatnykh L.A., Mekhonoshin D.S., Pamyatnykh S.E. et al.* // Phys. Solid State. 2019. V. 61. No. 3. P. 350.
7. *Pamyatnykh L., Lysov M., Pamyatnykh S., Shmatov G.* // JMMM. 2022. V. 542. Art. No. 168561.
8. *Барьяхтар В.Г., Горобец Ю.И., Денисов С.И.* // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. № 4. С. 1345; *Bar'yakhtar V.G., Gorobets Yu.I., Denisov S.I.* // JETP. 1990. V. 71. No. 4. P. 751.
9. *Ходенков Г.Е.* // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 68. № 11. С. 823; *Khodenkov G.E.* // JETP Lett. 1998. V. 68. No. 11. P. 864.
10. *Gerasimchuk V.S., Sukstanskii A.L.* // JMMM. 1995. V. 146. No. 3. P. 323.
11. *Шагалов А.Г.* // ФММ. 1997. Т. 84. № 5. С. 17; *Shagalov A.G.* // Phys. Met. Metallogr. 1997. V. 84. No. 5. P. 466.
12. *Дубовик М.Н., Зверев В.В., Филиппов Б.Н.* // ФТТ. 2013. Т. 55. № 10. С. 1942; *Dubovik M.N., Zverev V.V., Filippov B.N.* // Phys. Solid State. 2013. V. 55. No. 10. P. 2057.
13. *Измозеров И.М., Байкенов Е.Ж., Зверев В.В.* // ФММ. 2021. Т. 122. № 3. С. 230; *Izhozherov I.M., Zverev V.V., Baikenov E.Z.* // Phys. Met. Metallogr. 2021. V. 122. No. 3. P. 213.
14. *Филиппов Б.Н.* // ФНТ. 2002. Т. 28. № 10. С. 991; *Filippov B.N.* // Low Temp. Phys. 2002. V. 28. No. 10. P. 707.
15. *Vansteenkiste A., Leliaert J., Dvornik M. et al.* // AIP Advances. 2014. V. 4. No. 10. Art. No. 107133.
16. *Малоземов А., Слонзуски Д.* Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами. М.: Мир, 1982. 383 с.

Domain wall drift in single crystal plates with complex magnetic anisotropy

D. S. Mekhonoshin^a,*, L. A. Pamyatnykh^a

^a Ural Federal University, Yekaterinburg, 620002 Russia

*e-mail: dmitry.mehonoshin@urfu.ru

Numerical 2D simulating of static and dynamic structures of magnetic domain walls in a thick single-crystal plate-(111) with crystalline cubic and induced uniaxial magnetic anisotropy was performed. The domain wall drift in a low-frequency harmonic magnetic field was established, and the dynamic deformation of domain wall structure was revealed.

УДК 535.33:537.622.6:544.77.03

СПЕКТРЫ ЭФФЕКТОВ МАГНИТНОГО ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ И ДИХРОИЗМА В МАГНИТНЫХ КОЛЛОИДАХ С РАЗЛИЧНЫМ РАЗМЕРОМ ЧАСТИЦ

© 2023 г. К. В. Ерин¹, *, В. И. Вивчарь¹, Е. И. Шевченко¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Северо-Кавказский федеральный университет”, Ставрополь, Россия

*E-mail: exiton@inbox.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Экспериментально исследованы спектральные зависимости эффектов двойного лучепреломления и дихроизма в магнитных коллоидах с наночастицами магнетита со средним размером 5.5 и 8 нм. Показано, что величины эффектов в образце с более крупными частицами больше примерно в два раза при одинаковой объемной концентрации. Проанализированы возможные причины такого отличия с учетом полидисперсности образцов, а также возможности наличия в них магнитомягких и суперпарамагнитных частиц. Расчеты спектров эффектов двойного лучепреломления и дихроизма показали хорошее согласие с экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0367676522700557, EDN: HEUGWG

ВВЕДЕНИЕ

В магнитных жидкостях можно наблюдать разнообразные эффекты, связанные с особенностями взаимодействия магнитных наночастиц с электрическим, магнитным или гидродинамическим полями и возникновением сложных упорядоченных структур [1]. Среди оптических эффектов в магнитных жидкостях наиболее известны двойное лучепреломление [2–4], дихроизм [5], вращение Фарадея [6], изменение интенсивности рассеянного и отраженного света [7]. При возникновении под действием магнитного поля в магнитных жидкостях упорядоченных структур различного вида можно наблюдать эффекты анизотропного дифракционного рассеяния света [8, 9]. Оптические эффекты в магнитных жидкостях имеют некоторые применения в различных устройствах: оптических переключателях и перестраиваемых фильтрах, сенсорах для определения метанола и ионов металлов в жидкостях, датчиках магнитного поля, управляемых дифракционных решетках, биосенсорах для исследования клеточной токсичности и систем лечения онкологических заболеваний методом гипертермии [10–16].

Оптические эффекты в магнитных жидкостях изучаются в течение нескольких десятилетий, в литературе предложено несколько физических моделей таких эффектов, учитывающих особенности магнетизма наночастиц [2, 3, 17], наличие

агрегатов наночастиц [18–20] и анизотропное пространственное расположение частиц под действием поля [21]. Вместе с тем, исследованиям особенностей спектральных зависимостей эффектов оптической анизотропии посвящены буквально единичные работы, например [4]. Для оптических эффектов в коллоидных растворах определяющими характеристиками являются размеры частиц и показатель преломления материала частиц. Именно эти параметры влияют на зависимости магнитооптических эффектов от напряженности внешнего поля и длины волны света. Спектральные зависимости оптических эффектов определяются в основном оптическими характеристиками материала частиц, т.е. комплексным показателем преломления. В работах [22, 23] нами были проведены измерения спектров действительной и мнимой частей комплексного показателя преломления для магнитных жидкостей различных концентраций. Было проведено сопоставление экспериментальных данных с расчетами по моделям эффективной среды Максвелл–Гарнета и Бруггемана. В [24] показано, что известные спектры показателя преломления массивного магнетита существенно отличаются от спектров наноразмерных частиц этого же материала. Таким образом, это обстоятельство необходимо учитывать при сопоставлении экспериментальных данных спектров эффектов опти-

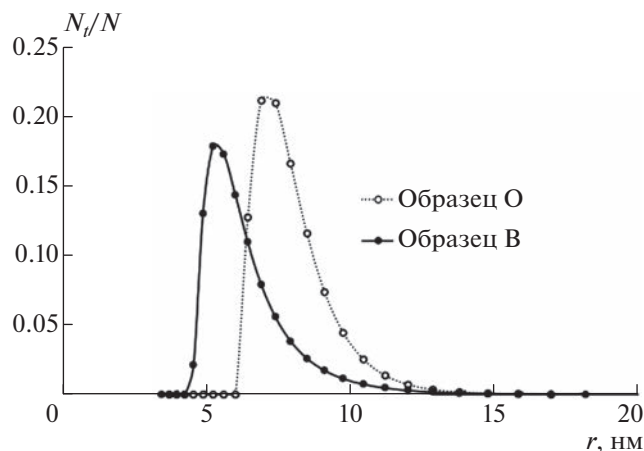


Рис. 1. Распределение частиц по размерам в двух образцах магнитной жидкости.

ческой анизотропии магнитных коллоидов с результатами расчетов по различным моделям.

Как известно, наноразмерные частицы магнитных жидкостей размером около 10 нм являются однодоменными (критический размер однодоменности для магнетита составляет около 128 нм), но и могут проявлять суперпарамагнитные свойства [19]. С уменьшением размера частицы суперпарамагнетизм становится более выраженным. Так как наличие суперпарамагнитных свойств существенно влияет на интенсивность взаимодействия частиц с магнитным полем, то следует ожидать значительного различия в величине оптических эффектов для наночастиц различного размера, т.е. с различными механизмами релаксации магнитного момента.

Целью настоящей работы является изучение особенностей зависимостей оптических эффектов двойного лучепреломления (ДЛП) и дихроизма от длины волны света и напряженности магнитного поля в магнитных жидкостях с заведомо различным размером частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для измерения оптических эффектов в магнитных жидкостях использовалась установка на базе спектрального эллипсометрического комплекса “Эллипс-1891”. Установка позволяла измерять прозрачность и эллипсометрические параметры прошедшего света в диапазоне длин волн 350–1050 нм. Были проведены измерения двух образцов магнитной жидкости типа магнетит в керосине с объемными концентрациями твердой фазы около 0.01%. Образцы для исследований были получены путем разбавления двух исходных магнитных жидкостей с концентрацией около 10%. Образцы отличались средним размером частиц дисперсной фазы (образец “О” — 8 нм

и образец “В” — 5.5 нм соответственно). На рис. 1 представлены распределения частиц по размерам в образцах, полученные методом динамического рассеяния света.

Для создания магнитного поля использовался электромагнит, установленный на столике для образца в эллипсометре. Для исследований образцы помещались в прямоугольные стеклянные кюветы толщиной от 1 до 5 мм. Измерялись эллипсометрические параметры Ψ и Δ , определяющие состояние эллипса поляризации прошедшего или отраженного света. Определение параметров двойного лучепреломления $n_{\parallel} - n_{\perp}$ и дихроизма $k_{\parallel} - k_{\perp}$ осуществлялось следующим образом. По измеренным эллипсометрическим углам Ψ и Δ определяются параметры ДЛП и дихроизма:

$$\begin{aligned} \Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} &= \frac{\lambda}{2\pi l} \Delta, \\ \Delta k = k_{\parallel} - k_{\perp} &= -\frac{\lambda}{2\pi l} \ln(\operatorname{tg} \Psi). \end{aligned} \quad (1)$$

На рис. 2 и 3 показаны зависимости параметров ДЛП $n_{\parallel} - n_{\perp}$ и дихроизма $k_{\parallel} - k_{\perp}$ как функции длины волны при различных напряженностях полей для образцов с различным размером частиц. Характерными особенностями спектров являются наличие максимума эффекта ДЛП на длине волны 490 нм и минимума дихроизма для длины волны 740 нм, которые становятся более выраженными при повышении напряженности магнитного поля.

На рис. 4 показаны полевые зависимости эффектов двойного лучепреломления и дихроизма в образцах с различным размером частиц. В целом вид таких зависимостей типичен для ориентационных оптических эффектов в коллоидах [25]. В области слабых магнитных полей величина эффектов пропорциональна квадрату напряженности поля, а в очень сильных полях достигает насыщения. Из графиков видно, что эффекты в образце с более крупными частицами примерно в двое выше, чем в образце с мелкими.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для описания эффектов оптической анизотропии в агрегативно устойчивых слабоконцентрированных магнитных коллоидах широко используется, так называемая, ориентационная одночастичная модель [2, 3, 17, 26]. Оптические эффекты в магнитных жидкостях, согласно этой модели, имеют много общего с известными теориями намагничивания таких систем, например, такими как теория Ланжевена. При воздействии магнитного поля в системе возникает одноосная оптическая анизотропия, связанная с упорядочением осей частиц вдоль направления поля, при этом комплексные показатели преломления для

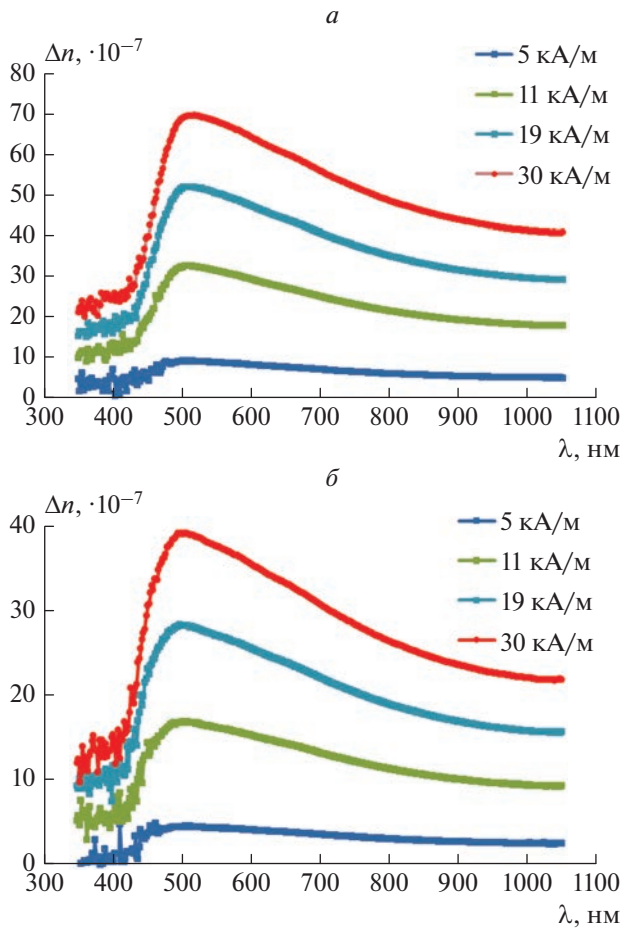


Рис. 2. Спектры эффекта ДЛП в образцах "О" (а) и "В" (б).

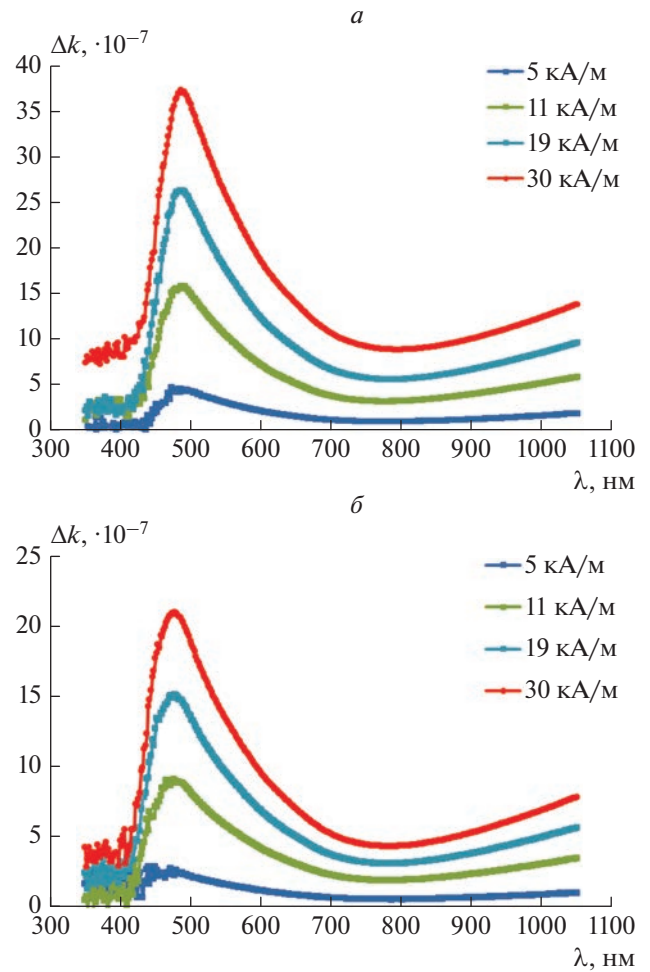


Рис. 3. Спектры эффекта дихроизма в образцах "О" (а) и "В" (б).

света, поляризованного вдоль и поперек поля, будут иметь два различных значения $\tilde{n}_{\parallel} \neq \tilde{n}_{\perp}$, т.е. в коллоиде возникает ДЛП и дихроизм.

В рамках одночастичной модели [26] эффекты ДЛП и дихроизма в коллоиде однодоменных суперпарамагнитных частиц можно представить в виде:

$$\Delta \tilde{n} = C_V \tilde{B} \Phi(\sigma, \xi). \quad (2)$$

Здесь C_V – объемная концентрация частиц, $\Phi(\sigma, \xi)$ – ориентационная функция, $\tilde{B}$ – комплексный параметр, определяемый формой и оптическими характеристиками частиц. Ориентационная функция для магнитных частиц с магнитным моментом $m_0 = M_S V$ и с произвольным значением магнитной анизотропии σ дается выражением [26]:

$$\Phi(\sigma, \xi) = \left[1 - \frac{3L(\xi)}{\xi} \right] \left(\frac{d}{d\sigma} \ln R(\sigma) - \frac{1}{3} \right), \quad (3)$$

где $\xi = \mu_0 (M_S V)^2 H / kT$, $\sigma = KV / kT$ – отношения энергии частицы в магнитном поле и энергии

магнитной анизотропии к тепловой энергии, M_S – намагниченность насыщения материала частицы. Первый множитель в (3) для слабых магнитных полей ($\xi \ll 1$) существенно упрощается:

$$1 - \frac{3L(\xi)}{\xi} = \frac{\xi^2}{15}. \quad (4)$$

В очень сильном магнитном поле реализуется полная ориентация частиц и тогда $\Phi(\sigma, \xi) = 1$. Второй множитель в (3) определяет поправку в ориентационной функции для суперпарамагнитных $\sigma \ll 1$ и магнито жестких $\sigma \gg 1$ однодоменных частиц:

$$\frac{d}{d\sigma} \ln R(\sigma) - \frac{1}{3} = \begin{cases} \frac{4\sigma}{45}, & \sigma \ll 1 \\ \frac{2}{3} - \frac{1}{\sigma}, & \sigma \gg 1 \end{cases}, \quad (5)$$

$$R(\sigma) = \int_0^1 \exp(\sigma x^2) dx.$$

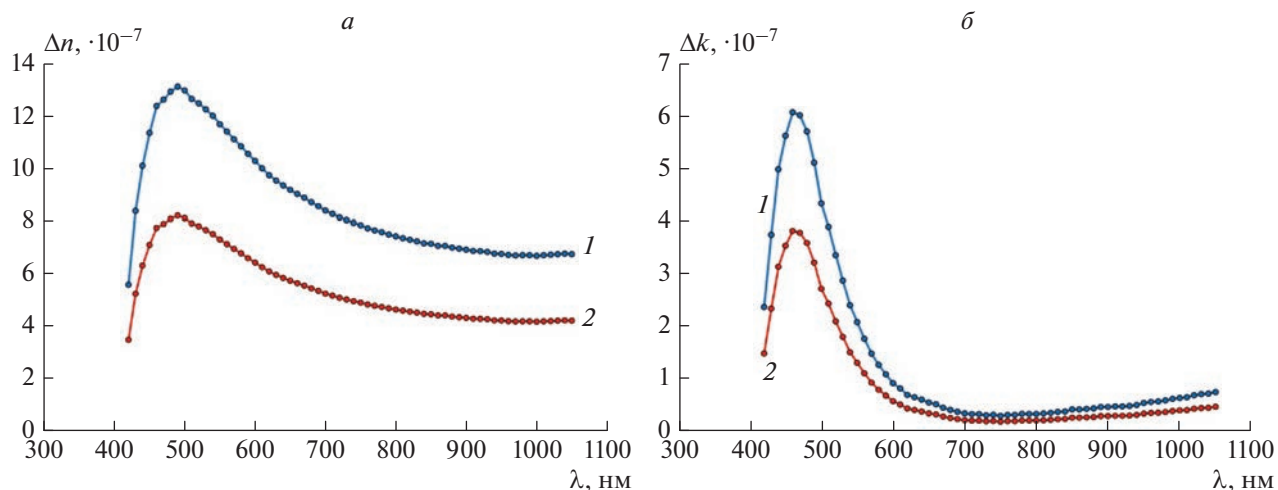


Рис. 4. Расчет спектров ДЛП (а) и дихроизма (б) с учетом полидисперсности образцов: 1 – “О”, 2 – “В”.

Спектральные зависимости обоих эффектов определяются параметром $\tilde{B}$, зависящим от отношения показателей преломления материала наночастицы и жидкой дисперсионной среды ($\tilde{m} = \tilde{n}_m/n_0$):

$$\tilde{B} = \frac{1}{2} n_0 (N_{\perp} - N_{\parallel}) \left(\frac{\tilde{Q}^2}{(1 + \tilde{Q} N_{\perp})(1 + \tilde{Q} N_{\parallel})} \right), \quad (6)$$

$$\tilde{Q} = \tilde{m}^2 - 1.$$

Здесь $N_{\parallel}$ и $N_{\perp}$ размагничивающие коэффициенты вдоль и перпендикулярно главной оси частицы соответственно.

Из (4) следует, что в слабых полях эффекты двойного лучепреломления и дихроизма пропорциональны квадрату напряженности поля

$$\Delta n \sim H^2 \quad \text{и} \quad \Delta k \sim H^2. \quad (7)$$

При этом угловой коэффициент зависимости $\Delta n = f(H^2)$ определяется размерами магнитных частиц и их оптическими характеристиками:

$$\Delta n = C_V B \left(\frac{d}{d\sigma} \ln R(\sigma) - \frac{1}{3} \right) \frac{\mu_0^2 (M_S V)^2}{kT} H^2. \quad (8)$$

В самом грубом приближении можно считать, что для суперпарамагнитных наночастиц (при $\sigma \ll 1$):

$$\Delta n_1 = C_V B \frac{4KV}{45} \frac{\mu_0^2 (M_S V)^2}{15(kT)^2} H^2, \quad \text{т.е.} \quad \Delta n \sim V^3 \sim r^9, \quad (9)$$

а для магнито жестких однодоменных частиц (при $\sigma \gg 1$):

$$\Delta n_2 = C_V B \frac{2}{45} \frac{\mu_0^2 (M_S V)^2}{kT} H^2, \quad \text{т.е.} \quad \Delta n \sim V^2 \sim r^6. \quad (10)$$

Таким образом, для частиц с принципиально разным механизмом магнитной релаксации различие заключается в различной зависимости эффекта двойного лучепреломления от размера частицы. Для суперпарамагнитных частиц зависимость более сильная, пропорциональная 9-й степени размера (кубу объема), а для магнито жестких частиц только 6-й степени размера (квадрату объема частицы). Таким образом, при одном и том же механизме релаксации магнитного момента должно наблюдаться очень значительное различие в величине эффектов ДЛП и дихроизма для наших образцов со средним размером 5.5 и 8 нм (примерно в 10 раз для магнито жестких и 30–40 раз для суперпарамагнитных частиц). Как было показано выше различие в величине эффектов для двух образцов составляет приблизительно два раза. Такое различие можно, с одной стороны, объяснить тем, что образце с меньшим средним диаметром частиц реализуется преимущественно суперпарамагнитный механизм релаксации, характеризующийся более сильной зависимостью эффекта ДЛП от размера частицы, а в образце с большим средним размером, напротив, частицы преимущественно магнито жесткие, и у них зависимость оптического эффекта от размера более слабая. Более точного согласия с экспериментальными данными можно добиться, если учесть полидисперсность каждого и из образцов. В этом случае в составе одного образца могут оказаться частицы в различными механизмами ре-

лаксации магнитного момента. Для учета полидисперсности в расчетах спектров оптических эффектов можно использовать формулу:

$$\Delta\tilde{n}(\lambda) = \frac{C_V \tilde{B}(\lambda)}{\sum_i r_i^3 \frac{N_i}{N}} \sum_i r_i^3 \frac{N_i}{N} \left(\frac{d}{d\sigma} \ln R(\sigma_i) - \frac{1}{3} \right) \left[1 - \frac{3L(\xi_i)}{\xi_i} \right]. \quad (11)$$

Исходя из (2), (6), спектры эффектов ДЛП и дихроизма определяются зависимостью комплексного показателя преломления магнетита от длины волны света $\tilde{n}_m(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda)$. В [24] показано, что спектры показателя массивного магнетита имеют ограниченное применение для описания оптических свойств наночастиц. Для проведения расчетов спектров нами использованы полученные в [24] спектры комплексного показателя преломления нанодисперсного магнетита. На рис. 4 показаны расчеты спектров ДЛП и дихроизма по формуле (11) для поля с напряженностью 12 кА/м с учетом полидисперсности каждого из образцов. Из рис. 4 видно, что вид спектральных зависимостей хорошо соответствует экспериментальным (см. рис. 2 и 3), кроме того, различие между величинами оптических эффектов в образцах со средним размером частиц 5.5 и 8 нм составляет менее чем два раза, что очень хорошо согласуется с экспериментальными данными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы спектральные зависимости эффектов магнитного двойного лучепреломления и дихроизма в магнитных коллоидах на основе магнетита в керосине с различным размером наночастиц. В спектрах обоих оптических эффектов обнаружены максимумы в области около 500 нм. В спектре дихроизма также присутствует минимум в области около 740–750 нм. Выраженность максимумов и минимумов увеличивается с ростом напряженности магнитного поля. Для коллоида со средним размером наночастиц около 8 нм величина эффектов примерно в 2 раза выше, чем в образце со средним размером 5.5 нм. Показано, что сравнительно небольшое отличие в величине эффектов может быть связано как с полидисперсностью частиц образцов, так и с различным механизмом релаксации магнитного момента, определяющим зависимость величины оптических эффектов от размера частицы.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Минобрнауки России на выполнение научно-исследовательских работ (проект № FSRN-2023-0006) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Северо-Кавказского федерального университета при финансовой поддержке Минобрнауки России,

уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0029 (соглашение № 075-15-2021-687).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zahn M. // J. Nanopart. Res. 2001. V. 3. P. 73.
2. Davies H.W., Llewellyn J.P. // J. Phys. D. 1980. V. 13. P. 2327.
3. Скибин Ю.Н., Чеканов В.В., Райхер Ю.Л. // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. № 3. С. 949; Skibin Yu.N., Chekanov V.V., Raiker Yu.L. // JETP. 1977. V. 45. No. 3. P. 496.
4. Llewellyn J.P. // J. Phys. D. 1983. V. 16. P. 95.
5. Jennings B.R., Xu M., Ridler P.J. // Proc. Royal Soc. A. 2000. V. 456. P. 891.
6. Donatini F., Neveu S., Monin J. // J. Magn. Magn. Mater. 1996. V. 162. P. 69.
7. Mehta R.V., Patel Rajesh, Upadhyay R.V. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. No. 19. Art. No. 195127.
8. Radha S., Mohan S., Pai C. // Physica B. 2014. V. 448. P. 341.
9. Philip J., Laskar J.M. // J. Nanofluids. 2012. V. 1. P. 3.
10. Horng H.E., Chen C.S., Fang K.L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 5592.
11. Philip J., Mahendran V., Felicia L.J. // J. Nanofluids. 2013. V. 2. P. 112.
12. Mahendran V., Philip J. // Sens. Actuators. 2013. V. B 185. P. 488.
13. Du T, Yuan S, Luo W. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. P. 1844.
14. Horng H.E., Hong C.Y., Lee S.L. et al. // J. Appl. Phys. 2003. V. 88. P. 5904.
15. Pu S., Chen X., Chen L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. Art. No. 021901.
16. Das P., Colombo M., Prosperi D. // Colloids Surf. B. 2019. V. 174. P. 42.
17. Scholten P.C. // IEEE Trans. Magn. 1980. V. MAG-16. No. 2. P. 221.
18. Reed W., Fendler J.H. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. No. 8. P. 2914.
19. Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитная жидкость. М.: Мир, 1993. 272 с.
20. Ерин К.В. // Опт. и спектроск. 2016. Т. 120. № 2. С. 333; Erin K.V. // Opt. Spectrosc. 2016. V. 120. No. 2. P. 320.
21. Socoliuc V., Popescu L.B. // J. Magn. Magn. Mater. 2012. V. 324. P. 113.
22. Yerin C.V., Lykhmanova V.I., Yerina M.V. // MHD. 2018. V. 54. No. 1–2. P. 155.
23. Yerin C., Lykhmanova V., Erina M. // EPJ Web Conf. 2018. V. 185. Art. No. 09007.
24. Ерин К.В. // Неорг. матер. 2022. Т. 58. № 4. С. 421; Yerin K.V. // Inorg. Mater. 2022. V. 58. No. 4. P. 403.
25. Spartakov A.A., Trusov A.A., Vojtylov V.V., Rudakova E.V. // Colloids Surf. A. 1999. V. 148. P. 9.
26. Hasmonay E., Dubois E., Bacri J.-C. et al. // Eur. Phys. J. B. 1998. V. 5. P. 859.

Spectra of the effects of magnetic birefringence and dichroism in magnetic colloids with different particle sizes

C. V. Yerin^{a, *}, V. I. Vivchar^a, E. I. Shevchenko^a

^a North Caucasus Federal University, Stavropol, 355017 Russia

**e-mail: exiton@inbox.ru*

Experimental studies of the spectral dependences of the effects of birefringence and dichroism in magnetic colloids with magnetite nanoparticles with an average size of 5.5 and 8 nm have been carried out. It is shown that the magnitude of the effects in a sample with larger particles is approximately two times greater at the same volume concentration. Possible reasons for this difference are analyzed, considering the polydispersity of the samples, as well as the possibility of the presence of magnetically hard and superparamagnetic particles in them. The calculations of the spectra of the effects of birefringence and dichroism showed good agreement with the experimental data.

УДК 53.043

ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОБОСОБЛЕННЫХ ИЛИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

© 2023 г. И. М. Долуденко^{1, 3, *}, Д. Р. Хайретдинова^{1, 2}, Д. Л. Загорский¹, А. Ризванова^{1, 2},
А. Э. Муслимов¹, В. М. Каневский¹, Л. В. Панина²

¹Федеральное государственное учреждение
“Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”,
Москва, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

*E-mail: doludenko.i@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Методом матричного синтеза были получены гетероструктурные нанопроволоки с чередованием медных и никелевых слоев; никелевые слои были затем выделены в виде магнитных наночастиц цилиндрической формы. С целью изучения возможности использования полученных наночастиц в медицине, а именно для адресной доставки лекарств и гипертермии, решались задачи их разделения (преодоления агломерации) и пространственной ориентации соответственно.

DOI: 10.31857/S0367676522700569, EDN: HEVEYN

ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные магнитные структуры интересны и как объекты теоретического изучения, и как кандидатные материалы для широкого спектра практических применений. Один из типов таких структур – вытянутые, одномерные нити, нанопроволоки (НП) – обладают уникальными магнитными свойствами, обусловленными малыми размерами и высоким аспектным отношением. Такие материалы могут быть получены методом матричного (темплатного) синтеза: заполнение требуемым материалом пор в специально подготовленной матрице (темплате). Гальваническое осаждение металлов в поры трековых мембран впервые описано в работах [1, 2]. Свойства получаемых материалов могут варьироваться в широких пределах в зависимости от используемых матриц (определяющих форму НП и плотность их расположения) и используемого электролита и условий синтеза [3, 4].

Получаемые структуры имеют широкий круг потенциальных применений за счет того, что возможно изменение их магнитных свойств в широких пределах. Например, создание новых типов магнитомягких материалов (микро-магнитопроводов, экранов, поглотителей излучения) и маг-

нитожестких материалов (постоянных микромагнитов) становится возможным за счет того, что большую роль начинает играть высокое аспектное соотношение. Другие применения связаны с развитой поверхностью – на основе массивов НП (не только магнитных) могут быть созданы эмиттеры [5], охладители, поверхности с каталитическими свойствами [6]. Еще одно направление применений связано с наличием большого числа гетеропереходов в слоевых НП. Это дает возможность создания датчиков и сенсоров [7], излучателей [8].

Важное направление применения магнитных наночастиц в биологии и медицине связано с гипертермией и адресной доставкой лекарств. Так, суть гипертермии состоит в локальном повышении температуры. Одной из задач в данном случае является терапия рака, производимая за счет избирательного уничтожения больных клеток. Эффект может быть достигнут, например, за счет помещения в нужную область организма магнитных частиц и последующего контролируемого нагрева (раковые клетки более чувствительны к нагреву). Нагрев при этом достигается за счет воздействия внешнего переменного магнитного поля.

Применение НП для гипертермии обусловлено их магнитными свойствами. В этом случае основными механизмами выделения тепла являются неелевская и броуновская релаксации, выделение тепла из-за потерь на гистерезис. Для успешного применения в гипертермии магнитных наночастиц важна ярко выраженная магнитная анизотропия частиц и их коэрцитивная сила. Именно нанопроволоки обладают повышенной магнитной анизотропией за счет вклада магнитной анизотропии формы. Анизотропию формы, и, соответственно, коэрцитивную силу, можно контролировать, варьируя геометрию НП. Последнее легко осуществляется в методе матричного синтеза за счет подбора нужного диаметра пор матриц и контроля процесса осаждения нанопроволок для регулирования их длины.

В работе [9] приведен обзор различных подходов к гипертермии, рассмотрены различные функциональные элементы, в том числе магнитные частицы и нанопроволоки, гипертермия рассмотрена в комбинации с адресной доставкой таких частиц.

В обзорной работе по гипертермии [10] рассмотрена основная идея подхода-нагрев организма (чаще какой-либо его части) до температур так называемого “терапевтического окна” — 40–44°C — области температур, в которой погибают раковые клетки, являющиеся более чувствительными к высоким температурам, при этом здоровые клетки остаются неповрежденными. Отмечено, что использование магнитных наночастиц является лишь одним из подходов. Нагрев в этом случае происходит за счет преобразования энергии внешнего переменного магнитного поля в тепловую за счет потерь на гистерезис при перемагничивании наночастиц. В [11] исследованы воздействия магнитных полей с различными параметрами на нанопроволоки различной геометрии. Показано, что эффективность преобразования энергии сильно зависит от геометрических параметров НП. Следует учитывать, что не все материалы, из которых изготавливаются ферромагнитные НП, являются пригодными для внедрения их в биологические структуры (особенно в здоровые клетки), так как имеют повышенную цитотоксичность. Наименьшую цитотоксичность среди материалов группы железа имеет никель. В статье [12] рассмотрен конкретный пример применения никелевых НП (полученных электроосаждением в поры ПОА) для гипертермии. В обзоре [13] подчеркивается преимущество НП по сравнению с другими наночастицами: они имеют повышенную площадь поверхности, высокий магнитный момент. Отметим и повышение в этом случае энерговыделения при воздействии внешнего магнитного поля — оно проявляется за

счет более прямоугольной петли гистерезиса. В работе [14] проведено моделирование магнитных свойств и тепловыделения в никелевых наночастицах различной формы: показано, что наиболее эффективное преобразование энергии достигается в вытянутых частицах эллипсоидальной формы. Преимущества использования магнитных НП цилиндрической формы не только в медицине, но и в электронике, рассмотрены в статье [15].

Другим актуальным применением частиц является адресная доставка лекарств: для этой цели могут использоваться различные приемы. Использование магнитных наночастиц, в частности НП, является одним из них. Один из самых распространенных методов, послойное нанесение оболочек на капсулу, рассмотрен в [15].

В этом случае магнитная частица прикрепляется на оболочку капсулы с лекарством и “ведется” постоянным магнитным полем в требуемое место организма, где капсула активизируется. Обзор методов доставки приводится, например, в работе [16]. Часто для адресной доставки требуется внедрение магнитной частицы в носитель, в капсулу — так называемая “инкапсуляция”.

В предыдущей работе авторов [17] предложен еще один прием — получение цилиндрических магнитных наночастиц (ЦМНЧ) калиброванного размера. Для этого синтезируется массив слоев НП, состоящих из чередующихся слоев магнитного металла (никеля, определенной длины) и немагнитных прослоек (медных спейсеров). На последующем этапе медные прослойки удаляются путем избирательно травления меди (“разрезание” по “жертвенному” слою) и образуются отдельные никелевые частицы правильной цилиндрической формы и калиброванного размера. Некоторые частные вопросы получения длинных НП из слоев никеля и меди, а также регулирования толщины этих слоев, описаны авторами настоящей работы в [18]. Внедрение таких частиц в полиэлектролитную капсулу позволит не только доставить ее в нужное место (приложение постоянного магнитного поля) но и произвести ее разрушение (разрыв, приводящий к выделению лекарственного вещества) за счет вращения в переменном магнитном поле [19]. Отметим, что прием разделения слоев НП путем удаления “жертвенного” слоя ранее был предложен в [20], однако это разделение проводилось для НП, уже закрепленных на поверхности для других целей.

Подводя итог, можно утверждать, что для медицинских задач магнитные наночастицы, полученные методом матричного синтеза, имеют ряд преимуществ в силу контролируемости и воспроизводимости их получения, их вытянутых размеров и правильной геометрической формы.

Однако, следует отметить, что получение НП для данных задач имеет существенную особен-

ность. Известно, что НП непосредственно после получения остаются в полимерной матрице, покрытой общим основанием (обычно это контактный слой из меди). Затем, для ряда задач (магнитометрия, рентгеноструктурные исследования, магнитные экраны) контактный слой удаляется и НП остаются в полимерной матрице. В других случаях удаляется полимерная матрица, при этом НП (в виде массива) остаются зафиксированными на общем медном основании (поверхности для эмиссии, катализа), либо связанными контактными областями (генерация излучения). В обоих этих случаях НП, несмотря на их магнитное взаимодействие, остаются отделенными друг от друга и определенным образом ориентированными. Для медицинских применений требуется получение единичных НП, не связанных друг с другом. Однако после удаления и полимерной матрицы, и медного основания сразу же возникают проблемы агломерации (слипания частиц) и их разориентации. Подобное взаимодействие делает практически невозможным получение обособленных магнитных наночастиц, а именно такие частицы могут успешно использоваться для гипертермии и инкапсуляции.

Для нагрева за счет эффекта гипертермии нужно эффективное преобразование энергии внешнего переменного магнитного поля в тепловую энергию. Процесс происходит за счет тепловых потерь на перемагничивание, которые пропорциональны площади петли гистерезиса. Увеличение последней может быть достигнуто за счет увеличения коэрцитивной силы — однако этот параметр ограничен 100 Э из-за ограничения величины магнитных полей, применение которых безвредно для организма.

Другим способом может быть точная ориентировка всех анизотропных магнитных частиц (НП) вдоль выбранного направления. Это приведет к увеличению остаточной намагниченности массива наночастиц при приложении поля вдоль оси легкого намагничивания, что увеличит площадь петли гистерезиса, которая определяет эффективность нагрева.

Для адресной доставки необходимо внедрение магнитных частиц в полиэлектролитную капсулу. При этом ориентация частиц не играет роли, а основной задачей является их разделение из агломерата на обособленные частицы. Без достижения данной цели внедрение наночастиц в оболочку полиэлектролитных микрокапсул будет затруднено их магнитным взаимодействием. При этом актуальность использования ЦМНЧ обуславливается их магнитной анизотропией, которая позволит создать повышенный механический момент при вращении в переменном магнитном поле.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве матрицы применялись полупромышленные трековые мембраны производства ОИЯИ, г. Дубна. Мембраны из ПЭТФ имели следующие параметры: толщина 12 мкм, диаметр пор 100 нм; плотность пор — $1.2 \cdot 10^9$ пор $\cdot$ см⁻². Для проведения процесса электроосаждения с одной стороны матрицы методом термического распыления в вакууме наносился тонкий проводящий слой меди. В дальнейшем напыленный слой гальванически укреплялся в растворе $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ для создания сплошного проводящего слоя толщиной несколько микрон, который и являлся в дальнейшем рабочим электродом. Выбор никелевых наночастиц обусловлен его малой цитотоксичностью, а также их малой коэрцитивной силой. Для проведения процессов электроосаждения применялся электролит следующего состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 196 г/л; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 6.25 г/л; H_3BO_3 — 31.6 г/л.

Электроосаждение

Использовалась гальваническая ячейка производства СКБ ИК РАН. При этом площадь образца составляла 2 см², а объем электролита — 30 мл. В качестве источника тока для проведения электроосаждения применялся потенциостат-гальваностат Р-2Х компании Elins. Процесс проводился по двухэлектродной схеме, в качестве анода применялась медь, что позволяло стабилизировать концентрацию ее ионов в электролите. Электроосаждение НП проводилось послойно в поры трековых мембран. При этом последовательное осаждение различных металлов достигалось путем изменения потенциала во время роста. Так, для осаждения медных слоев подавалось напряжение 0.7 В, для никелевых — 1.8 В. Стоит отметить, что переключение потенциала происходило в зависимости от протекшего заряда. Он напрямую связан по закону Фарадея с массой осаждаемого вещества. Это было необходимо для получения слоев калиброванного и постоянного размера. Заряд для осаждения слоя меди составлял 135 мКл, что соответствовало 50 нм осаждаемого материала; для слоя никеля заряд составлял 690 и 2050 мКл для осаждения магнитных слоев длиной 400 и 1200 нм соответственно. Такой режим позволял в одном поровом канале синтезировать большое количество ЦМНЧ.

Удаление матрицы и медных слоев

После электроосаждения матрица удалялась в концентрированном растворе щелочи NaOH (240 г/л) при температуре 60°C в течение 4 ч. На следующем этапе массивы слоевых нанопроволок на медном основании помещались в вод-

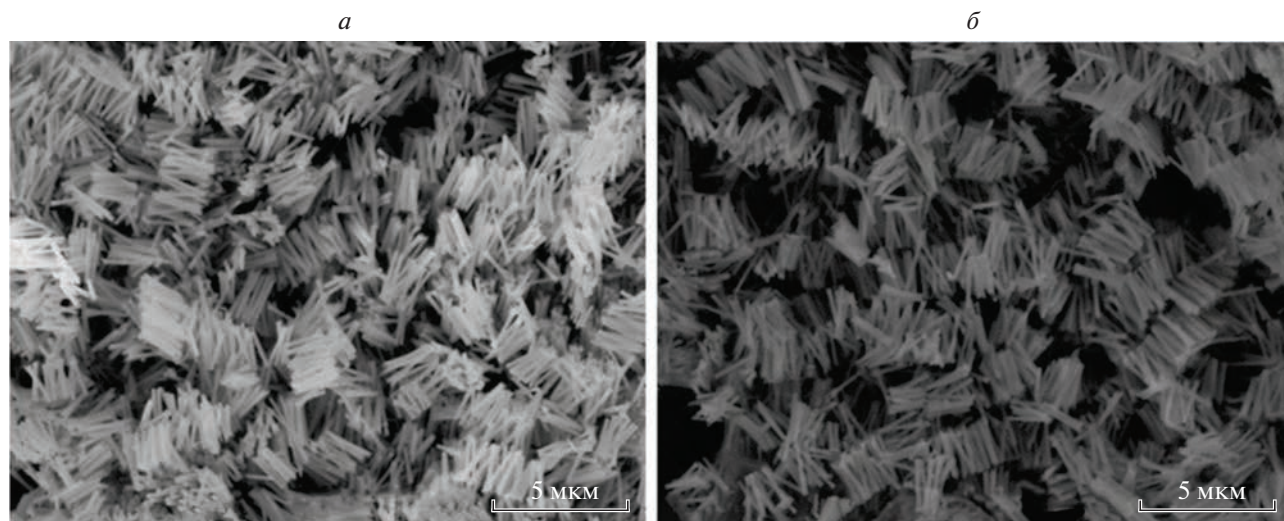


Рис. 1. Пример полученных микрофотографий ЦМНЧ при их выкладке в постоянном магнитном поле: с линиями магнитной индукции, направленными перпендикулярно предметному стеклу (*а*); с линиями магнитной индукции, направленными параллельно предметному стеклу (*б*).

ный раствор NH_4OH (150 г/л) с добавлением 1 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ для селективного удаления меди. Стоит отметить, что при этом происходило растворение как медного основания, так и медных прослоек в самой НП. Получившаяся взвесь ЦМНЧ выделялась из раствора с помощью постоянного магнита.

После получения отдельных ЦМНЧ они подвергались воздействиям различных типов, которые описаны ниже.

Микроскопия

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии проводилось на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6000 Plus. Использовался стандартный режим вторичных электронов, при ускоряющем напряжении 15 кВ. Увеличения варьировались от 500 до 10000 крат.

ЭКСПЕРИМЕНТ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Ориентация наночастиц

На первом этапе работы проводились эксперименты с ЦМНЧ длиной 1200 нм, так как ранее было показано, что для таких частиц коэрцитивная сила не превосходит 100 Э. Изучалась возможность ориентации ЦМНЧ в постоянных магнитных полях с возможностью дальнейшей их фиксации. Для проведения исследования взвесь наночастиц в капле воды помещалась на предметное стекло. Далее к образцу прикладывалось постоянное магнит. Были использованы два способа расположения магнитов. В первом случае образец находился над полюсом магнита, а линии

магнитной индукции были направлены перпендикулярно предметному стеклу. Во втором случае линии магнитной индукции проходили вдоль поверхности стекла с взвесью наночастиц. Величина максимальной магнитной индукции в обоих случаях составляла 0.2 Тл.

Во время высыхания капли наночастицы собирались в скопления, вытянутые по направлению линий магнитной индукции. При этом в первом случае основная масса частиц находилась в центре капли. Во втором — агломераты наночастиц распределялись по всей капле равномерно.

После высыхания капли частицы переносились на проводящий скотч для проведения СЭМ-исследований. Примеры получаемых микрофотографий представлены на рис. 1.

Результаты показали, что наночастицы в агломератах располагаются не упорядоченно. Их разориентировка может быть связана с неоднородностью магнитного поля, прикладываемого к образцам, а также особенностями матрицы с высокой плотностью пор. Предварительные эксперименты показали, что применение ультразвуковой обработки перед ориентацией ЦМНЧ может повысить их сонаправленность.

Преодоление агломерации

На втором этапе исследования решалась задача уменьшения агломерации наночастиц. При этом использовались частицы меньшей длины (400 нм). Такие частицы применимы для задач локальной доставки лекарств, определяемой, в том числе, и размерами транспортной капсулы. Предварительные эксперименты показали, что

ЦМНЧ, находясь в жидкости, слипаются между собой за счет их магнитного взаимодействия. Это приводит к затруднениям в процессе внедрения их в оболочку полиэлектролитных капсул.

Для предотвращения агломерации применялся ряд методов. Так, проводилось предварительное размагничивание наночастиц синусоидально затухающим магнитным полем, при этом использовался бытовой демагнитайзер. Использовалась обработка ультразвуком взвеси наночастиц перед выкладкой, а также воздействие переменного вращающегося магнитного поля при высыхании капли.

Предполагалось, что размагничивание наночастиц перед выкладкой должно минимизировать их магнитное взаимодействие, предотвратит их агломерацию и позволит выделять отдельные наночастицы из взвеси. Микроскопия показала, что размагничивание не приводит к уменьшению агломерации. Образцы, таким образом не отличаются от контрольных образцов, которые выкладывались на поверхность без предварительной обработки, а также без воздействий в процессе высыхания капли со взвесью наночастиц. На СЭМ изображениях поверхности наблюдаются агломераты хаотично распределенных наночастиц. Можно предположить, что эффективность метода уменьшается из-за того, что размагничивание проводилось на частицах, находящихся в жидкости.

В работе применялась ультразвуковая обработка взвеси наночастиц — использовалась ультразвуковая ванна с частотой волн 35 кГц. Воздействие длилось в течение 20 мин и проводилось перед выкладкой ЦМНЧ на поверхность. Предполагалось, что ультразвуковое воздействие приведет к уменьшению агломерации. Результаты СЭМ исследования полученных образцов представлены на рис. 2.

Результаты показывают, что данный метод не предотвращает агломерацию полностью. Однако она заметно уменьшается: скопления наночастиц становятся меньше и более разреженными. Предполагается, что в момент обработки ультразвуком большая часть ЦМНЧ была разделена и находилась в обособленном состоянии, а наблюдаемая агломерация происходила за счет намагниченности ЦМНЧ уже в процессе высыхания образцов.

Предполагается, что приложение внешнего вращающегося магнитного поля приводит к разделению агломератов ЦМНЧ за счет двух эффектов. Первый заключается в упорядочении цилиндрических наночастиц по линиям магнитной индукции. При этом цилиндрические магнитные наночастицы будут однонаправлены, что приведет к их разделению за счет отталкивания одноименных магнитных полюсов. Вторым эффектом, необходимым для большего разупорядочения

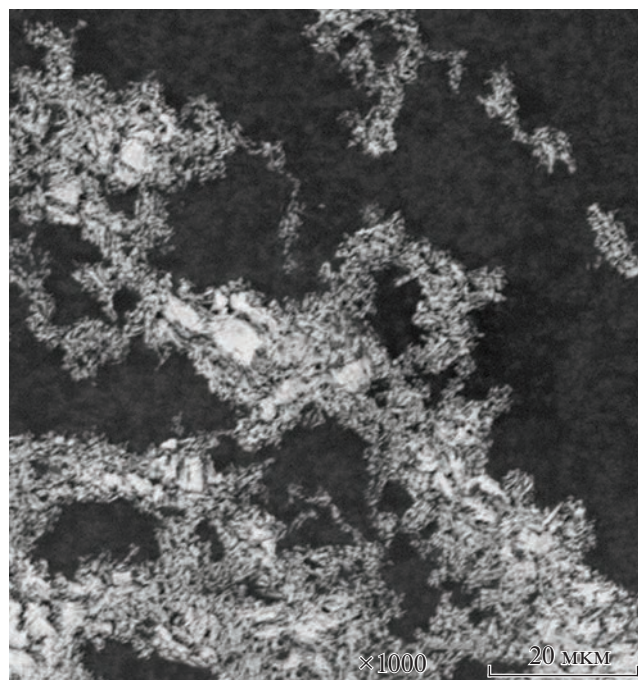


Рис. 2. Применение ультразвуковой обработки перед выкладкой ЦМНЧ.

ЦМНЧ, является вращение такого магнитного поля, необходимое для устранения притягивания ЦМНЧ к области наибольшего модуля индукции и снижения магнитной анизотропии итогового образца.

В работе для исследования результативности данного метода к образцам было приложено поле с максимальной индукцией в 0.01 Тл с частотой вращения 10 Гц. Было показано, что при применении подобного метода наночастицы располагаются равномерно на поверхности стекла, за исключением области в центре, где наблюдается скопление частиц и объединение их в агломераты. Предполагается, что это связано со стягиванием наночастиц в месте максимального модуля индукции. Для минимизации подобного эффекта в дальнейшем стекло нагревалось для ускорения процесса высыхания капли. Примеры микроскопии таких образцов представлены на рис. 3.

По результатам микроскопии видно, что применение данного метода позволяет практически полностью устранить агломерацию ЦМНЧ. В данном случае частицы расположены равномерно по всей поверхности образца, у них нет выбранной ориентации, что позволит применять подобный метод уже для внедрения ЦМНЧ в оболочку полиэлектролитных капсул. Следует, однако, отметить, что в последнем случае достигнуты лучшие параметры по расположению наночастиц, однако их адгезия к поверхности является недостаточной для проведения дополнительных

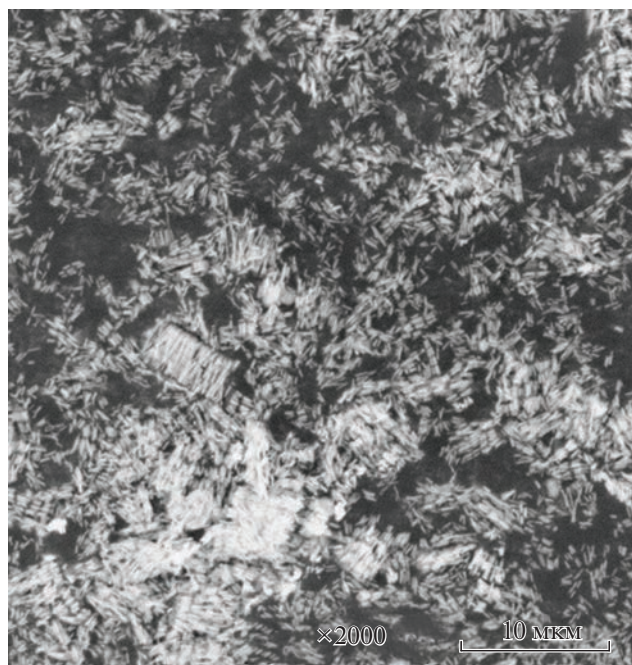


Рис. 3. Приложение вращающегося магнитного поля во время высыхания взвеси ЦМНЧ.

исследований (например, магнитометрии). Подбор подложек и приемов фиксации является одной из целей дальнейшей работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для эффективного использования для задач биологии необходимо было решить ряд задач, связанных с их магнитным взаимодействием. Так, для гипертермии нужны ориентированные магнитные наночастицы. В работе были рассмотрены методы ориентации частиц за счет приложения постоянного магнитного поля. Было выдвинуто предположение о том, что наиболее эффективным будет являться комбинация воздействия постоянного поля и предварительная обработка ультразвуком.

Для предотвращения агломерации ЦМНЧ для адресной доставки лекарств наиболее результативным оказался метод помещения их в переменное вращающееся магнитное поле. Данный метод позволил равномерно распределить наночастицы по поверхности стекла и устранил большую часть агломератов. Подобный метод может быть применен для внедрения ЦМНЧ в оболочку полиэлектролитных капсул.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00983). Авторы также выражают благодарность

Апелю П.Ю. (ОИЯИ, г. Дубна) за предоставленные трековые мембраны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chakavarti S.K., Vetter J. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 1991. V. 62. No. 1. P. 109.
2. Martin S. // Science. 1994. V. 268. No. 5193. P. 1961.
3. Vazquez M. Magnetic nano- and microwires: design, synthesis, properties and applications. Elsevier: Woodhead Publishing, 2015. 815 p.
4. Lupu N. Electrodeposited nanowires and their applications. Croatia: InTech, 2010. 236 p.
5. Oleinikov V.A., Zagorski D.L., Bedin S.A. et al. // Radiat. Meas. 2008. V. 43. Art. No. S635.
6. Панов Д.В., Бычков В.Ю., Тюленин Ю.П. и др. // Поверхность. Рентген., синхротрон., нейтрон. иссл. 2021. № 12. С. 12; Panov D.V., Bichkov V. Yu., Tulenin Yu.P. et al. // J. Surf. Inv. X-ray Synchrotron Neutron Tech. 2022. V. 15. No. 6. P. 1264.
7. Fert A., Piroux L. // JMMM. 1999. V. 200. No. 1–3. P. 338.
8. Гуляев Ю.В., Чigareв С.Г., Панас А.И. и др. // ПЖТФ. 2019. Т. 45. № 6. С. 27. Gulyaev Yu.V., Chigarev S.G., Panas A.I. et al. // Tech. Phys. Lett. 2019. V. 45. No. 3. P. 271.
9. Kumar C.S., Mohammad F. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2011. V. 63. No. 9. P. 789.
10. Ortega D., Pankhurst Q.A. Magnetic hyperthermia, in nanoscience. V. 1. Nanostructures through chemistry. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2013. P. 60.
11. Alonso J., Khurshid H., Sankar V. et al. // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. No. 15. Art. No. 17D113.
12. Choi D.S., Park J., Kim S. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2008. V. 8. No. 3. P. 2323.
13. Nana A.B.A., Marimuthu T., Kondiah P.P.D. et al. // Cancers. 2019. V. 11. No. 12. Art. No. 1956.
14. Chen Y., Harpel A., Stadler B.J.H. // AIP Advances. 2022. V. 12. No. 3. Art. No. 035007.
15. Moreno J.A., Bran C., Vazquez M., Kosel J. // IEEE Trans. Magn. 2021. V. 57. No. 4. Art. No. 800317.
16. Ефремова М.В., Мажуга А.Г., Головин Ю.И., Клячко Н.Л. // Природа. 2016. № 7. С. 3.
17. Долуденко И.М., Михеев А.В., Бурмистров И.А. и др. // ЖТФ. 2020. Т. 90. № 9. С. 1435; Doludenko I.M., Mikheev A.V., Burmistrov I.A. et al. // Tech. Phys. 2020. V. 65. No. 9. P. 1377.
18. Жигалина О.М., Долуденко И.М., Хмеленин Д.Н. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 3. С. 455; Zhigalina O.M., Doludenko I.M., Khmelenin D.N. et al. // Crystallography Rep. 2018. V. 63. No. 3. P. 480.
19. Долуденко И.М., Загорский Д.Л., Трушина Д.Б., Бурмистров И.А. Способ получения наностержней никеля с регулируемым аспектным отношением. Пат. РФ № 2724264, кл. C25C 1/08, B82B 3/00. 2020.
20. Yao H., Xie L., Cheng Y. et al. // Mater. Des. 2017. V. 123. No. 5. P. 165.

Application of various influences to obtain isolated or oriented nanoparticles

**I. M. Doludenko^{a, c, *}, D. R. Khairtadinova^{a, b}, D. L. Zagorsky^a, A. Rizvanova^{a, b},
A. E. Muslimov^a, V. M. Kanevsky^a, L. V. Panina^b**

^a *Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

^b *National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049 Russia*

^c *National Research University "Higher School of Economics", Moscow, 101000 Russia*

**e-mail: doludenko.i@yandex.ru*

Heterostructural nanowires with alternating copper and nickel layers were obtained by matrix synthesis, then were cut into cylindrical magnetic nanoparticles of calibrated sizes. For their use in medicine, the tasks of their separation (overcoming agglomeration) and spatial orientation for targeted drug delivery and hyperthermia, respectively, were solved.

УДК 537.6

МАГНИТООПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПОЗИТОВ GaSb–MnSb

© 2023 г. Е. А. Ганьшина¹, *, И. М. Припеченков¹, Н. Н. Перова¹, Е. С. Каназакова¹,
Л. Н. Овешников², М. Джалолиддинзода³, А. И. Риль⁴, А. Б. Грановский^{1, 5}, Б. А. Аронзон²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, физический факультет, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук”, Москва, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук”, Москва, Россия

⁵Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук”, Москва, Россия

*E-mail: eagan@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Синтезированы поликристаллические образцы композитов $(\text{GaSb})_{100-x}(\text{MnSb})_x$ с $x = 69.2, 52.0$ и 31.7 мол. %, соединений MnSb, Mn_2Sb и исследованы их магнитооптические свойства в геометрии экваториального (поперечного) эффекта Керра. Показано отличие магнитооптических спектров для родственных соединений MnSb и Mn_2Sb . Аномальное температурное поведение магнитооптического сигнала в композитах и MnSb при понижении температуры связывается с перераспределением заселенности d-состояний с противоположным индексом спина.

DOI: 10.31857/S0367676522700570, EDN: HEZIBP

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные композиты “ферромагнитный металл-полупроводник” представляют собой класс магнитных материалов, потенциально обладающих не только совокупностью свойств своих компонент, но и новыми функциональными свойствами, связанными с наличием интерфейсов между фазами, взаимной диффузией атомов компонент, спиновой поляризацией носителей заряда полупроводника за счет эффекта близости и др. В частности, такие композиты могут представлять интерес для спинтроники и оптоэлектроники. Одной из таких систем является композит GaSb–MnSb. Соединение MnSb является ферромагнетиком (ФМ) с высокими значениями температуры Кюри ($T_c \sim 600$ К [1]) и намагниченности насыщения (~ 110 ЭМЕ/г [2]), характеризуется металлическим типом проводимости ($dp/dT > 0$) и совместимостью с полупроводниками группы $A^{III}B^V$. С другой стороны, GaSb полупроводник, широко используемый для создания оптоэлектронных приборов в инфракрасной области спектра, в том числе лазеров, светодиодов и др. Нано-

композиты GaSb–MnSb даже при малых концентрациях MnSb в отличие от разбавленных полупроводников GaMnSb могут обладать высокотемпературным ферромагнетизмом [3, 4]. При этом основной интерес для спинтронных приложений представляют ферромагнитные композитные системы в средней области составов [5, 6], однако, в литературе такие исследования для системы GaSb–MnSb практически не представлены. Так, в работах [3, 7] исследовались пленки, полученные методом импульсного лазерного осаждения из композитной мишени $(\text{GaSb})_{59}(\text{MnSb})_{41}$, и было показано, что ферромагнетизм в них связан с кластерами MnSb, которые скапливаются у поверхности пленки. Гранулированные пленки с другим содержанием MnSb и с равномерным распределением включений, или полученные другими методами, не изучались. Также нам неизвестны исследования объемных композитов $(\text{GaSb})_{100-x}(\text{MnSb})_x$ в средней области составов, свойства которых могут существенно отличаться от свойств пленок.

В данной работе приводятся результаты магнитооптических (МО) исследований поликри-

сталлических образцов $(\text{GaSb})_{100-x}(\text{MnSb})_x$ с $x = 30-70$ мол. %, а также референсных поликристаллов MnSb и Mn_2Sb . Для анализа магнитооптических спектров композитов необходимо знание спектров составляющих композит ферромагнетиков. Несмотря на многочисленные исследования магнитных свойств MnSb , магнитооптические спектры этого ферромагнетика ранее получены не были. С другой стороны, в бинарной системе $\text{Mn}-\text{Sb}$ есть еще одно устойчивое соединение — Mn_2Sb , возможность формирования которого стоит учитывать при изучении композитных систем. Поэтому в данной работе представлены магнитооптические спектры как для MnSb , так и для Mn_2Sb .

ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез поликристаллов $\text{GaSb}-\text{MnSb}$ проводился сплавлением в соответствующих соотношениях высокочистых элементов в вакуумированных ($\leq 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах, внутренняя часть которых покрывалась пиролитическим графитом. Нагрев ампул вплоть до $870-880^\circ\text{C}$ проводился со ступенчатым понижением скорости. При данной температуре проводилась длительная (более 70 ч) выдержка расплава. Охлаждение расплава проводилось со средней скоростью $30^\circ\text{C}/\text{ч}$. В результате были получены поликристаллические слитки массами 10–13 г с долей фазы MnSb 30–70 мол. %. Часть композитного поликристалла $\text{GaSb}-\text{MnSb}$ с максимальным содержанием фазы MnSb была измельчена в порошок, который был повторно расплавлен в вакуумированной кварцевой ампуле при нагреве до 850°C и закален в водном растворе соли CaCl_2 со средней скоростью охлаждения порядка $100^\circ\text{C}/\text{с}$. При синтезе поликристаллов $\text{GaSb}-\text{MnSb}$ с меньшим содержанием фазы MnSb также добавлялось незначительное количество цинка (в расчете замещения атомов галлия в фазе GaSb порядка 0.1%). Для анализа свойств композитов $\text{GaSb}-\text{MnSb}$ также исследовались референсные поликристаллы MnSb и Mn_2Sb , синтезированные при схожих температурных режимах.

Исследования методом рентгенофазового анализа (РФА) проводились на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, США) с медным анодом ($\lambda = 0.1540$ нм). Представленные дифрактограммы были получены с шагом 0.014° и временем выдержки 1–2 с в каждой точке. Анализ и обработка полученных данных проводились с помощью базы ICDDPDF-2 и программы Diffraction SuiteEVA. Расчет параметров решетки проводился с помощью программного пакета FullProfSuite.

Магнитооптические (МО) исследования выполнены в геометрии экваториального (поперечного) эффекта Керра (ЭЭК) при 20–300 К в спек-

Таблица 1. Фазовый состав и параметры ячеек для исследуемых образцов

Образец	x, мол. %	Фаза GaSb	Фаза MnSb	
		a (Å)	a (Å)	c (Å)
MnSb	100	—	4.140	5.782
GM-70	69.2	6.096	4.155	5.770
GM-50	52.0	6.098	4.134	5.788
GM-30	31.7	6.097	4.134	5.789
GaSb	0	6.097	—	—

тральном интервале 0.5–4.0 эВ, в магнитном поле до 2.5 кЭ. Использовался динамический метод, при котором измерялось относительное изменение интенсивности р-поляризованного отраженного света при намагничивании образца переменным магнитным полем частотой 40 Гц. Угол падения света составлял 66° . Этим методом измерялись как полевые зависимости МО сигнала при определенных длинах волн, так и спектральные зависимости, т.е. зависимость МО сигнала от длины волны света. Кроме этого, с помощью специализированной установки МО керровского микроскопа (Evicomagnetics GmbH, Германия [8]) выполнена визуализация доменной структуры и получены петли гистерезиса приповерхностной области образцов. Измерения были выполнены на механически отполированных образцах при комнатной температуре в высоком разрешении (область пятна ~500 мкм). обработка изображений проводилась программой KerrLab, предоставляемой изготовителями оборудования. Объемные магнитные свойства образцов были измерены на вибрационном магнитометре 7407 фирмы LakeShore, США.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты РФА представлены на рис. 1. Номенклатура исследуемых композитов соответствует примерной доле фазы MnSb в поликристалле (см. табл. 1). Как видно из рис. 1, пики на дифрактограммах композитных образцов соответствуют наличию только двух фаз — кубической фазы GaSb (пр. гр. 216, $F\bar{4}3m$) и гексагональной фазы MnSb (пр. гр. 194, $P6_3/mmc$). Существенных следов наличия дополнительных фаз не наблюдается. При этом увеличение мольной доли фазы MnSb сопровождается увеличением относительных интенсивностей соответствующих пиков, что качественно подтверждает корректность рассчитанных фазовых составов исследуемой серии образцов. По положениям наблюдаемых рентгенодифракционных пиков были рассчитаны пара-

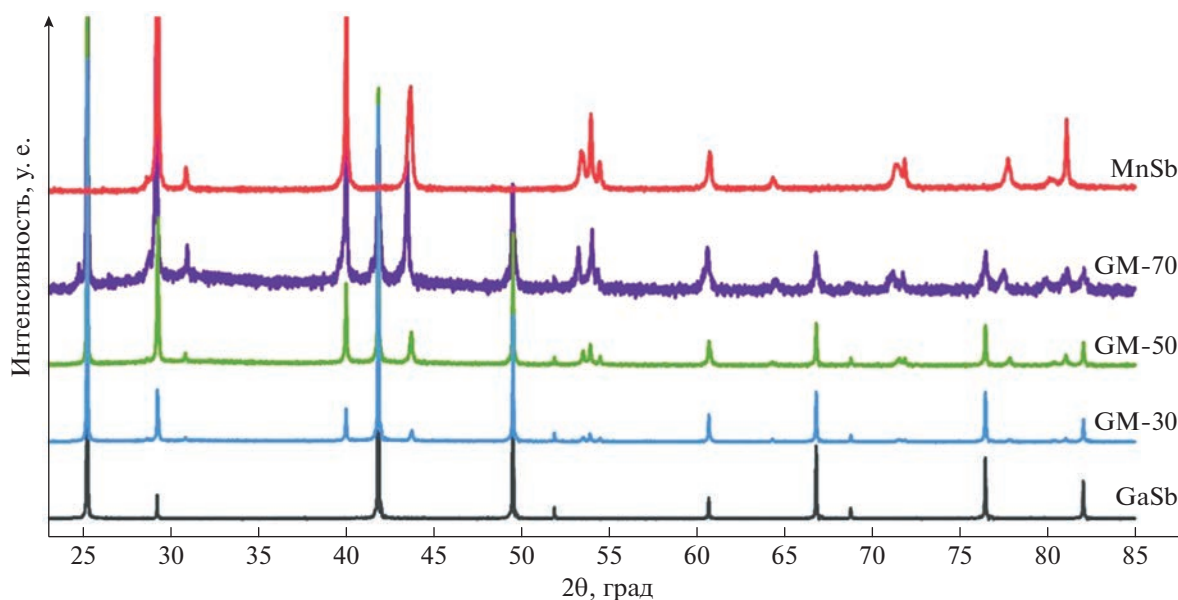


Рис. 1. Дифрактограммы порошков исследуемых композитов GaSb—MnSb в сравнении с данными для референсных поликристаллов MnSb и GaSb.

метры ячеек каждой из фаз, представленные в табл. 1. Как видно из таблицы, вариация параметров ячейки фазы GaSb оказывается несущественной. При этом значения параметров гексагональной ячейки MnSb указывают на небольшое отклонение элементного состава данной фазы от стехиометрического соотношения. Согласно литературным данным [9, 10], в образцах GM-30 и GM-50 (а также референсном поликристалле MnSb) параметры ячейки соответствуют наличию избытка Mn на уровне 0.5–1 ат. %. Наибольшее

отклонение наблюдается для образца GM-70, в котором избыток марганца в фазе MnSb составляет примерно 0.9–1.5 ат. % [9, 10]. В случае избытка атомы марганца начинают занимать позиции в междоузлиях кристалла MnSb, что приводит к ослаблению ферромагнитного отклика такого материала [2]. Тем не менее, в рассматриваемых системах данный эффект должен быть незначителен. В частности, температуры Кюри для исследуемых композитов должны составлять более 530 К [2]. Стоит также отметить, что согласно результатам РФА для закаленного образца GM-70q, процедура закалки не приводит к заметному изменению фазового состава образца или элементного состава фазы MnSb.

На рис. 2 показаны МО спектры соединений MnSb и Mn_2Sb . На вставке показана температурная зависимость ЭЭК сигнала для MnSb при двух энергиях 1.97 и 2.68 эВ. Видно существенное различие МО спектральных зависимостей для этих двух родственных соединений. МО пики (или немонотонность) в окрестности 1.75 и 2.75 эВ присутствуют только в спектрах MnSb. Эти особенности еще более ярко выражены при понижении температуры. По магнитным свойствам трудно различить эти два родственных соединения, тогда как МО спектроскопию можно рассматривать как метод идентификации наличия соответствующей фазы в соединениях на основе MnSb.

МО спектры композитов при 50 К представлены на рис. 3. МО спектры композитов характеризуются всеми отличительными чертами спектра MnSb, то есть присутствуют те же особенности при 1.75 и 2.75 эВ, а амплитуда сигнала в видимой

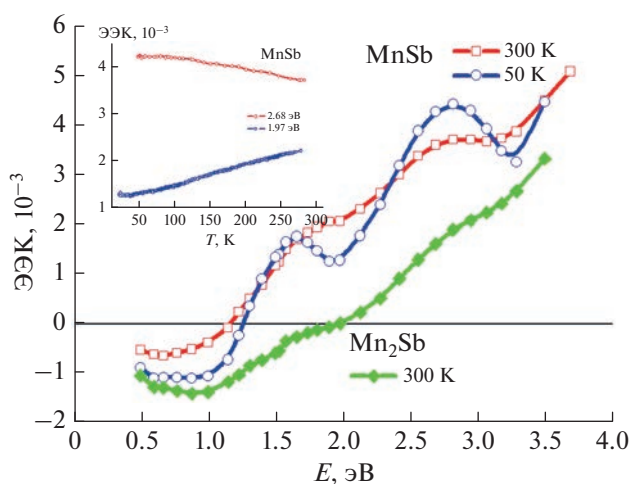


Рис. 2. ЭЭК спектры MnSb (при 50 и 300 К) и Mn_2Sb при 300 К. На вставке показана температурная зависимость ЭЭК сигнала для MnSb при двух энергиях 1.97 и 2.68 эВ.

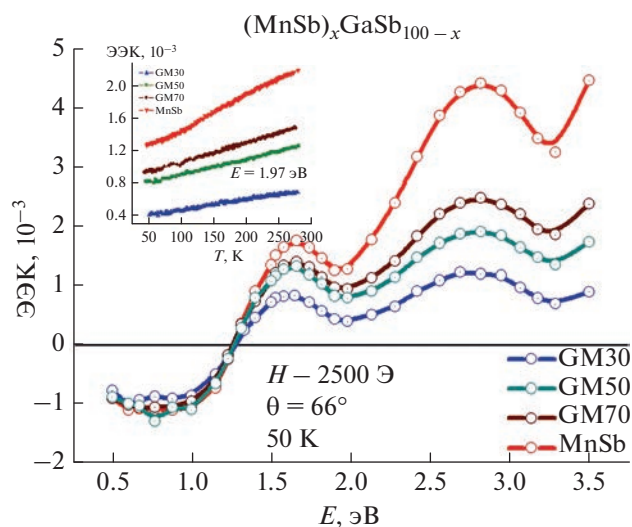


Рис. 3. ЭЭК спектры композитов $(\text{MnSb})_x\text{GaSb}_{100-x}$ при 50 К. На вставке показана температурная зависимость ЭЭК сигнала при 1.97 эВ.

области спектра уменьшается при уменьшении содержания MnSb, но не пропорционально его содержанию. Более того, в интервале 0.5–1.2 эВ амплитуда сигнала практически не зависит от содержания MnSb. Это связано с тем, что МО сигнал зависит не только от намагниченности, но и определяется оптическими свойствами и концентрациями обоих компонент, как это показано для композитов металл–диэлектрик в рамках теории эффективной среды [11]. Можно отметить также, что поведение спектральных зависимостей ЭЭК

для композитов GaSb–MnSb подобно поведению спектров ЭЭК для тонких слоев GaMnSb, содержащих большие включения MnSb [12]. Никаких дополнительных особенностей, связанных с образованием других магнитных фаз кроме MnSb нами не обнаружено. По-видимому, при данном способе получения объемных поликристаллических образцов с макрообразованиями MnSb, проникновение ионов Mn в полупроводник незначительно, а дополнительная магнитная фаза на интерфейсах, если и возникает, то слишком мала и неразрешима МО методами.

Как правило, с повышением температуры МО отклик синхронно следует за изменениями намагниченности. Однако, нами обнаружено аномальное поведение температурной зависимости МО сигнала для определенных длин волн. Так МО отклик при 1.97 эВ не уменьшается как намагниченность, а увеличивается при повышении температуры (вставки рис. 2 и 3). Причем это справедливо для всех составов композитов и соединения MnSb. МО сигнал в видимой области спектра связан с влиянием спин-орбитального взаимодействия на межзонные переходы, в частности на переходы из d -состояний со спином вдоль и против намагниченности. Поэтому полученные данные об аномальном температурном поведении МО сигнала можно считать свидетельством о перераспределении заселенности определенных d -состояний с противоположным индексом спина при повышении температуры. Такое объяснение нуждается в подтверждении расчетами зависящей от температуры электронной структуры соединения MnSb.

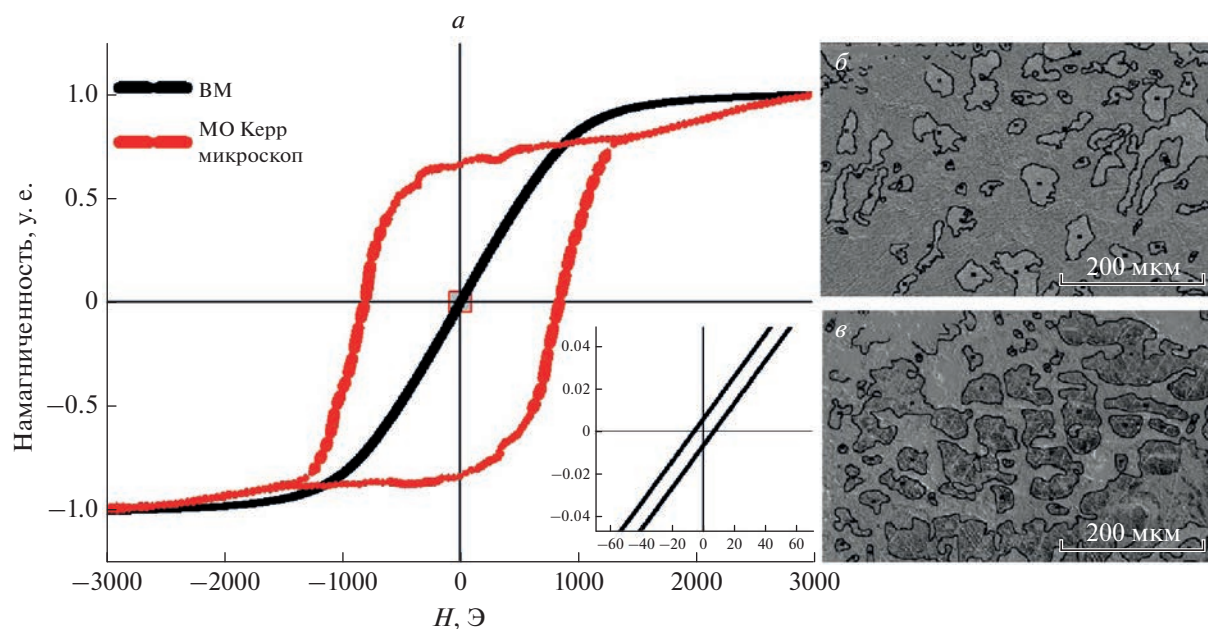


Рис. 4. Нормированные петли гистерезиса для MnSb, полученные на вибрационном магнитометре (BM) и на МО микроскопе (а), макроскопические области перемagnetизации для образцов GM30 (б) и GM70 (в).

Результаты измерений на МО микроскопе в целом подтверждают данные электронно-микроскопических исследований. При перемагничивании хорошо видны области MnSb макроскопического размера, размер которых увеличивается от 10–50 мкм при содержании 31.7 мол. %, до 150–200 мкм при 69.27 мол. % (рис. 4б и 4в). МО микроскопия подтвердила, что магнитные свойства приповерхностной области отличаются от объемной. Это иллюстрируется на рис. 4а, где показана петля гистерезиса для MnSb, полученная на МО микроскопе и полученная с помощью вибрационного магнитометра. Частично это отличие связано с механической полировкой поверхности, но также возможна разная дефектность структуры в объеме и вблизи поверхности, и отличия в магнитной анизотропии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

МО спектры композитов GaSb–MnSb характеризуются всеми основными чертами спектров MnSb и нами не обнаружено каких-либо дополнительных МО переходов, свидетельствующих о наличии других, кроме MnSb, магнитных фаз, связанных с диффузией Mn в матрицу GaSb или интерфейсами. По-видимому, эти эффекты возможны в нанокompозитах, а в данных образцах частицы MnSb имеют макроразмеры от 15–20 мкм при 31.7 мол. % MnSb до 150–200 мкм при 69.2 мол. % MnSb. Обнаружена аномалия в температурной зависимости МО отклика при определенных длинах волн, которая выражается в увеличении сигнала при повышении температуры, несмотря на уменьшение намагниченности. Так как МО отклик связан с межзонными переходами с участием *d*-состояний со спином вдоль и против намагниченности, то эта аномалия указывает на перераспределение заселенности *d*-состояний с

повышением температуры. Найдено также отличие магнитных свойств приповерхностной области, в которой формируется МО сигнал, от объемных магнитных свойств.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20220) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liang D., Yang Y.B., Yang W.Y. et al. // J. Alloys. Compounds. 2021. V. 856. Art. No. 158184.
2. Okita T., Makino Y. // JPSJ. 1968. V. 25. No. 1. P. 120.
3. Oveshnikov L.N., Nekhaeva E.I., Kochura A.V. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2018. V. 9. No. 1. P. 2457.
4. Ganesan K., Bhat H.L. // J. Supercond. Nov. Magn. 2008. V. 21. P. 391.
5. Sato K., Katayama-Yoshida H. // Semicond. Sci. Technol. 2002. V. 17. No. 4. P. 367.
6. Schmidt G. // J. Phys. D. 2005. V. 38. No. 7. Art. No. R107.
7. Коплак О.В., Поляков А.А., Давыдов А.Б. и др. // ЖЭТФ. 2015 Т. 147. № 6. С. 1170; Koplak O.V., Polyakov A.A., Davydov A.B. et al. // JETP. 2015. V. 120. No. 6. P. 1012.
8. <http://evicomagnetics.com/productss/magneto-optical-kerr-microscope-magnetometer>.
9. Teramoto I., Van Run A. // J. Phys. Chem. Solids. 1968. V. 29. No. 2. P. 347.
10. Kainzbauer P., Richter K.W., Ipser H. // JPED. 2016. V. 37. No. 4. P. 459.
11. Ганьшина Е.А., Ващук М.В., Виноградов А.Н. и др. // ЖЭТФ. 2004. Т. 125. № 5. С. 1172; Gan'shina E.A., Vashuk M.V., Vinogradov A.N. et al. // JETP. V. 98. No. 5. P. 1027.
12. Gan'shina E.A., Golik L.L., Kovalev V.I. et al. // Solid State Phenom. 2012. V. 190. P. 562.

Magneto-optical spectroscopy of GaSb–MnSb composites

E. A. Ganshina^{a, *}, I. M. Pripechenkov^a, N. N. Perova^a, E. S. Kanazakova^a, L. N. Oveshnikov^b, M. Jaloliddinzoda^c, A. I. Ril'^d, A. B. Granovsky^{a, e}, B. A. Aronzon^b

^a Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119991 Russia

^b Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^c National University of Science and Technology "MISiS", Moscow, 119049 Russia

^d Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^e Institute of Theoretical and Applied Electrodynamics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 125412 Russia

*e-mail: eagan@mail.ru

Polycrystalline samples of (GaSb)_{100-x}(MnSb)_x composites with $x = 69.2, 52.0$ and 31.7 mol %, MnSb, Mn₂Sb compounds were synthesized and their magneto-optical properties in the equatorial (transverse) Kerr effect geometry were studied. The difference of magneto-optical spectra for related compounds MnSb and Mn₂Sb is shown. The anomalous temperature behavior of the magneto-optical signal in the composites and MnSb with decreasing temperature is associated with a redistribution of the population of *d*-states with the opposite spin index.

УДК 544.77.03:537.632

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МАГНИТООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ИЗМЕНЕНИЯ ПРОЗРАЧНОСТИ МАГНИТНОЙ ЭМУЛЬСИИ

© 2023 г. С. С. Белых¹, *, К. В. Ерин¹, В. В. Фурсова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Северо-Кавказский федеральный университет”, Ставрополь, Россия

*E-mail: sergeyb.stav@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Исследовано влияние температуры на эффект изменения прозрачности магнитных эмульсий с низким межфазным натяжением в магнитном поле. Обнаружена немонотонная зависимость амплитуды и времени релаксации магнитооптического эффекта от температуры исследуемого образца.

DOI: 10.31857/S0367676522700582, EDN: HFLACJ

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные коллоидные наносистемы представляют собой особый тип искусственных смарт-материалов, не имеющих аналогов в природе. Характерной их особенностью является значительный отклик на магнитное поле, выражающийся в изменении магнитных, реологических и оптических свойств [1]. Такие системы под названием “магнитные жидкости” известны с конца 70-х гг. и достаточно хорошо исследованы. В последнее время появился значительный интерес к многокомпонентным системам, синтезированным на основе магнитных жидкостей. Одной из таких перспективных сред являются магнитные эмульсии, в которых взвешенные микрокапли магнитной жидкости микронного или субмикронного размера могут легко деформироваться при воздействии магнитного поля небольшой напряженности, вплоть до нескольких эрстед [2–4].

В магнитных эмульсиях можно наблюдать необычные для коллоидных систем механизмы возникновения магнитооптических эффектов, связанные с деформацией микрокапель под действием поля и образованием оптической анизотропии. Величина и время релаксации магнитооптического эффекта в магнитной эмульсии сложным образом зависят от напряженности поля, размера и магнитной восприимчивости микрокапель, межфазного натяжения на границе микрокапля-окружающая среда и вязкости дисперсной фазы и дисперсионной среды. Поскольку магнитная восприимчивость, межфазное натяжение и вязкости сред внутри и снаружи капли эмульсии за-

висят от температуры, то следует ожидать значительного влияния температуры на величину и характеристики магнитооптических эффектов в магнитных эмульсиях. Выяснение особенностей такого влияния было целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве объекта исследования выступала магнитная эмульсия с низким межфазным натяжением, синтезированная на основе авиационного масла гидросистем АМГ-10. Данное масло хорошо зарекомендовало себя как дисперсионная среда для такого типа эмульсий [4, 5]. В качестве дисперсной фазы использовалась магнитная жидкость на керосиновой основе производства НИПИ Газпереработки с объемной концентрацией магнитной фазы около 6%. Несмотря на то, что обе среды представляют собой углеводороды, практика показала, что керосин слабо растворяется в масле АМГ при комнатной температуре, и это позволяет получать достаточно устойчивые эмульсии с необычной структурой “масло в масле”. Эмульсия приготавливалась путем механического перемешивания магнитной жидкости в масле АМГ-10. В результате получалась агрегативно и седиментационно стабильная эмульсия с размером капель в пределах 6–30 мкм (по данным динамического рассеяния света с помощью спектрометра Photocor Complex) и объемной концентрацией микрокапель 6.2%.

Для исследований температурных зависимостей эффекта изменения прозрачности в магнитных эмульсиях использовалась классическая для

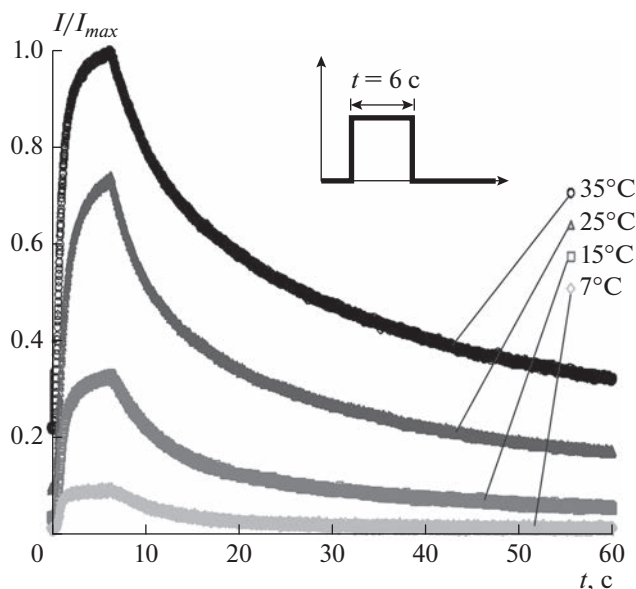


Рис. 1. Магнитооптический отклик магнитной эмульсии на действие импульсного магнитного поля при различных температурах.

магнитооптических исследований коллоидных систем установка. Свет гелий-неонового 2 мВт лазера с длиной волны 633 нм направлялся на стеклянную кювету с образцом исследуемой эмульсии толщиной 1 мм. Кювета находилась на немагнитной подставке в области однородного поля катушек Гельмгольца, ток в которых создавался источником тока АКТАКОМ АГН-2335, управляемым компьютером. Направление линий напряженности магнитного поля совпадало с направлением луча света. На образец действовало импульсное магнитное поле напряженностью 1.5 кА/м, длительностью 6 с. Прошедший через образец луч лазера регистрировался фотоумножителем ФЭУ-27, подключенным к компьютеру с помощью цифрового осциллографа AURIS B-423. Для поддержания и изменения температуры образца, кювета крепилась к радиатору специальной формы, который не мешал прохождению луча света, но при этом позволял менять температуру кюветы с образцом за счет циркулирующего внутри него теплоносителя заданной температуры. Для чистоты эксперимента измерения проводились в помещении с низкой влажностью воздуха, а кювета была покрыта специальным гидрофобным составом, что позволило избежать образования конденсата на стенках кюветы. Контроль температуры производился двумя термопарами — одна в калориметре с теплоносителем, вторая непосредственно в образце.

При воздействии магнитного поля прозрачность магнитной эмульсии увеличивается, а после его отключения возвращается к исходному значению (рис. 1). Прозрачность оценивалась как

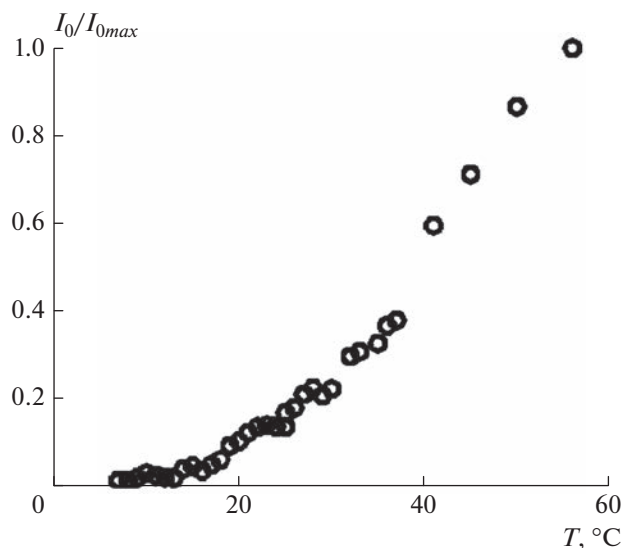


Рис. 2. Зависимость прозрачности образца без воздействия поля от температуры.

отношение интенсивности проходящего света к интенсивности падающего света I' . Под амплитудой магнитооптического эффекта понимается разность значений интенсивности в начале I_0 и конце I_H воздействия импульса магнитного поля. Поскольку для удобства отображения на рис. 1–3 прозрачность и амплитуда магнитооптического эффекта приводятся в относительных значениях, то они не зависят от интенсивности падающего света и могут быть выражены следующим образом:

$$\frac{I_0}{I_{0max}}, \quad \frac{I_H - I_0}{I_{max}},$$

где индексом *max* обозначены максимальные значения для соответствующего графика.

Как было выяснено, при изменении температуры прозрачность образца без воздействия поля с ростом температуры увеличивается монотонно, но нелинейно (рис. 2). При этом амплитуда магнитооптического эффекта с ростом температуры практически линейно увеличивается в диапазоне температур от 6 до 30°C, после чего наблюдается явный максимум зависимости в области от 30 до 40°C с последующим уменьшением величины эффекта (рис. 3).

Также было исследовано влияние температуры на кинетику релаксации магнитооптического эффекта после выключения поля. На рис. 4 показана зависимость времени релаксации эффекта от температуры. Зависимость является нелинейно возрастающей с максимумом в области 40–55 град. Время релаксации увеличивается примерно в два раза с 7 до 14 с при росте температуры на 30°C.

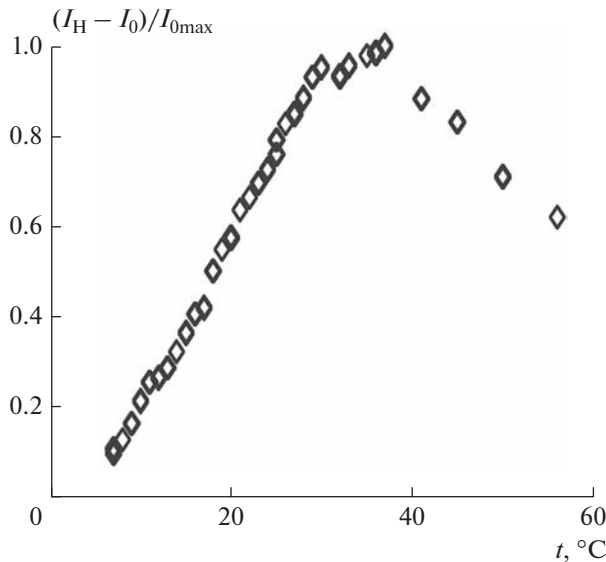


Рис. 3. Температурная зависимость амплитуды эффекта изменения прозрачности при воздействии импульсного магнитного поля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние магнитного поля на эмульсию с низким межфазным натяжением приводит к тому, что капли магнитной жидкости сильно деформируются, вытягиваются вдоль линий напряженности действующего магнитного поля. Деформация капель, в свою очередь, приводит к изменению характера распространения света в эмульсии. Нами ранее [6] было показано, что интерпретация магнитооптического эффекта изменения прозрачности магнитных эмульсий с низким межфазным натяжением под действием магнитного поля может быть построена на основе одного из приближенных методов теории рассеяния — аномальной дифракции. Это приближение сформулировано Ван де Хюлстом [7] и позволяет объяснить наблюдаемый в эксперименте эффект изменения прозрачности под действием магнитного поля следующим образом. Деформация капли приводит к тому, что меняется сечение ослабления света каплей:

$$\sigma = \pi r_0^2 Q^3 \sqrt{p} \sqrt{1 + (p^{-2} - 1) \cos^2 \theta}, \quad (1)$$

где r_0 — радиус недеформированной капли, p — удлинение капли, а Q — фактор эффективности ослабления света, который зависит от формы капли, показателей преломления внутри и снаружи капли, а также ее ориентации к лучу света θ . Тогда можно рассчитать параметр эффекта изменения оптической плотности δD , который связан с изменением прозрачности δT :

$$\delta D = \frac{\sigma_H - \sigma_0}{\sigma_0} = \frac{1}{D_0} \lg \frac{1}{\delta T + 1}, \quad (2)$$

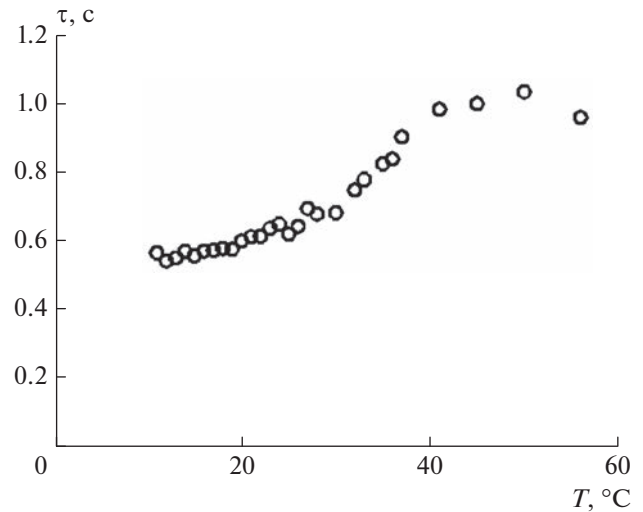


Рис. 4. Температурная зависимость времени релаксации магнитооптического эффекта.

здесь σ_H и σ_0 — сечения ослабления деформированной под действием поля и недеформированной капли, D_0 — начальная оптическая плотность образца в отсутствие поля. Таким образом, соотношение осей деформированной капли $p = a/b$ является ключевым параметром для определения изменения оптических свойств эмульсии под действием поля.

Эксцентриситет деформированной под действием магнитного поля отдельной капли магнитной жидкости обычно определяют из условия минимума свободной энергии капли, которая состоит из поверхностной и магнитостатической энергий [4]. Для капли, вытянутой вдоль направления поля, свободную энергию можно записать в виде:

$$W = 2\pi r_0^2 \gamma^3 \sqrt{1 - e^2} \left[1 + \frac{\arcsin e}{e\sqrt{1 - e^2}} \right] - \frac{1}{2} \mu_0 V_0 H^2 \left[\frac{\chi}{1 + \chi N_a} \right], \quad (3)$$

где $V_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3$ — объем капли, e — эксцентриситет капли, деформированной под воздействием поля, N_a — размагничивающий фактор вдоль длинной оси капли, γ — межфазное натяжение на границе капля—окружающая среда, H — напряженность магнитного поля, χ — магнитная восприимчивость магнитной жидкости. В настоящее время известны более строгие подходы, описывающие энергию капли магнитной эмульсии с учетом межчастичного взаимодействия как для монодисперсной системы капель [8], так и для капель разного размера [9]. Из выражений, приведенных в [9], следует, что в случае концен-

траций капле эмульсии менее 10% учет межчастичного взаимодействия не вносит существенных поправок. Из выражений для свободной энергии капле, приведенных в [8] и [9], а также из (3), следует, что эксцентриситет деформированной капли сложным видом зависит от температуры, т. к. с температурой меняется намагниченность капли, а также межфазное натяжение. Температурный ход этих зависимостей может быть различен, что и определяет вид зависимости эффекта, связанного с деформацией, от температуры.

Зависимость времени релаксации эффекта от температуры также определяется температурными зависимостями вязкости и межфазного натяжения. Надежно известно, что вязкость, как магнитной жидкости, так и масла уменьшается с температурой. В некоторых работах, показано, что межфазное натяжение в микрокапельных агрегатах в магнитной жидкости также уменьшается с температурой [10].

Релаксация формы деформированных капле в магнитной эмульсии может быть описана на основе модели Маффетоне–Минале [11]. Согласно этой модели, релаксация формы жидкой капли в вязкой среде описывается характерным временем:

$$\tau = \frac{\eta_m r_0}{\gamma f}, \quad (4)$$

где параметр $f = 40(\tilde{\eta} + 1)/(2\tilde{\eta} + 3)(19\tilde{\eta} + 16)$ зависит от отношения вязкостей сред $\tilde{\eta} = \eta_d/\eta_m$ внутри η_d и снаружи η_m капли. Исходя из этой формулы, увеличение времени релаксации будет наблюдаться, если уменьшение межфазного натяжения с ростом температуры оказывается более сильным, чем уменьшение вязкости. Так как в эксперименте наблюдается рост времени релаксации с увеличением температуры, то это свидетельствует о существенном уменьшении межфазного натяжения в таких условиях. Вместе с тем, вычисленные по формуле (4) характерные времена релаксации оказываются на порядок меньше наблюдаемых в эксперименте. Это может объясняться тем, что описанные выражения получены исходя из предположения малой деформации капли, тогда как в нашем случае при воздействии магнитного поля капли сильно вытягиваются и значение соотношения полуосей может достигать десятков.

Наибольший интерес представляет изучение причин наличия максимума в экспериментальной зависимости времени релаксации магнитооптического эффекта от температуры. Экспериментальные зависимости вязкости магнитной жидкости η_d и масла η_m показывают монотонное уменьшение с ростом температуры по зависимости близкой к экспоненциальной. В связи с этим

параметр f также меняется монотонно. Известные температурные зависимости межфазного натяжения в магнитных эмульсиях на масляной основе [4] и подобных им системах из микрокапельных агрегатов [10] в магнитной жидкости также показывают монотонное уменьшение межфазного натяжения с ростом температуры, и при этом разброс значений межфазного натяжения может составлять около двух порядков от 10^{-6} до 10^{-8} Н/м. Таким образом, точное определение температурной зависимости межфазного натяжения в магнитной эмульсии на основе масла АМГ-10 на основе данных релаксации магнитооптического эффекта и формулы (4) представляется затруднительным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Температурные исследования величины и времени релаксации магнитооптического эффекта изменения прозрачности в магнитной эмульсии на масляной основе позволяют получить новые сведения о характере деформации микрокапель под действием поля при различных температурах и уточнить известные модели, описывающее поведение таких систем. На основе таких экспериментов проведена оценка температурного хода зависимости межфазного натяжения на границе микрокапля-окружающая среда, которая качественно согласуется с известными данными других исследователей. Точное количественное согласие возможно получить с использованием уточненных моделей, описывающих сильные деформации микрокапель.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России (проект № FSRN-2023-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Odenbach S. // Adv. Coll. Int. Sci. 1993. V. 46. P. 263.
2. Liu J., Lawrence E.M., Wu A., Ivey M.L. et al. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. No. 14. P. 2828.
3. Ерин К.В., Куникин С.А. // Опт. и спектроск. 2008. Т. 104. № 2. С. 319; Erin K.V., Kunikin S.A. // Opt. Spectrosc. 2008. V. 104. No. 2. P. 277.
4. Закинян А.Р., Диканский Ю.И. Магнитные и электрические свойства магнитных эмульсий: Закономерности макроскопических электромагнитных свойств, процессов структурообразования и динамики частиц дисперсной фазы. Саарбрюккен—Москва: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 156 с.
5. Закинян А.А., Белых С.С., Закинян А.Р., Ерин К.В. // Опт. журн. 2021. Т. 88. № 3. С. 61; Zakinyan A.A., Belykh S.S., Zakinyan A.R., Yerin K.V. // J. Opt. Tech. 2021. V. 88. No. 3. P. 158.
6. Ерин К.В., Белых С.С. // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 3. С. 301; Erin K.V., Belykh S.S. // Colloid J. 2022. V. 84. No. 3. P. 287.

7. *Ван де Хюлст Г.* Рассеяние света малыми частицами. М.: ИИЛ, 1961. 536 с.
8. *Ivanov A.O., Kuznetsova O.B.* // Phys. Rev. E. 2012. V. 85. Art. No. 041405.
9. *Ivanov A., Subbotin I.* // Magnetohydrodynamics. 2016. V. 52 No. 1/2. P. 269.
10. *Кушнарев В.В.* Моделирование топологических неустойчивостей межфазных границ в магнитных коллоидах: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ставрополь: СКФУ, 2004. 18 с.
11. *Maffettone P.L., Minale M.* // J. Non-Newt. Fluid Mech. 1998. V. 78. P. 151.

Investigation of the effect of temperature on the magneto-optical effect of changing the transparency of a magnetic emulsion

S. S. Belykh^{a,*}, C. V. Yerin^a, V. V. Fursova^a

^a *North Caucasus Federal University, Stavropol, 355017 Russia*

^{*}*e-mail: sergeyb.stav@mail.ru*

The influence of temperature on the effect of changes in the transparency of magnetic emulsions with low interfacial tension in a magnetic field has been studied. A nonmonotonic dependence of the amplitude of the magneto-optical effect with a change in the temperature of the test sample is found.

УДК 538.955:538.953

ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ В СПЛАВАХ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ОСНОВЕ ТЯЖЕЛЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ $R_{1-x}^I R_x^{II} Fe_2$

© 2023 г. З. С. Умхаева^{1,2, *}, И. С. Терёшина³, Н. Ю. Панкратов³, И. М. Алиев^{1,2}, М. Р. Хоменко³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Комплексный научно-исследовательский институт имени Х.И. Ибрагимова Российской академии наук,
Грозный, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Чеченский государственный университет имени А.А. Кадырова”, Грозный, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

*E-mail: zargan.umhaeva@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Изучены особенности поведения теплового расширения и магнитострикции в магнитоупорядоченных сплавах замещения на основе тяжелых редкоземельных металлов, а именно: $TbFe_2$, $Tb_{0.8}Zr_{0.2}Fe_2$, $Tb_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ и $Gd_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$. Установлено, что аномалии теплового расширения, наблюдаемые в сплавах, обусловлены, главным образом, конкуренцией обменных взаимодействий. В сплавах $TbFe_2$ и $Tb_{0.8}Zr_{0.2}Fe_2$ в широкой области температур наблюдаются особенности инварного типа.

DOI: 10.31857/S0367676522700594, EDN: HFRVCVQ

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, интерметаллические соединения редкоземельных металлов с 3d-переходными металлами в определенной температурной области находятся в магнитоупорядоченном состоянии. Соединения легкая редкая земля–3d-переходный металл характеризуются ферромагнитным упорядочением спиновых магнитных моментов, а соединения с тяжелыми редкими землями – ферримагнитным. Если атомами 3d-переходного металла являются атомы Fe, которые образуют с редкоземельными элементами интерметаллические соединения стехиометрии RFe_2 , то это так называемые фазы Лавеса. Фазы Лавеса встречаются в двух структурных типах: кубическая структура C15 и гексагональная – C14 [1] и обладают достаточно высокими температурами Кюри, вплоть до 10^3 К [2].

Возникновение упорядоченного состояния атомных магнитных моментов в фазах Лавеса обусловлено обменными взаимодействиями. В редкоземельном магнетике различают 3 типа обменного взаимодействия: 3d–3d-взаимодействие в 3d-подрешетке, R–R-взаимодействие в редкоземельной подрешетке и междоузельное R–3d обменное взаимодействие. Зависимость обменных взаимодействий от межатомных расстояний

приводит к некоторым особенностям на температурных зависимостях теплового расширения. Поэтому представляет интерес исследовать зависимость коэффициента теплового расширения, а также магнитострикционных констант от температуры для редкоземельных интерметаллидов $R_{1-x}^I R_x^{II} Fe_2$ (где $R^I = Tb$ и Gd , $R^{II} = Zr$ и Sm), обладающих кубической структурой фазы Лавеса C15.

Выбор сплавов обусловлен тем, что соединение $TbFe_2$ представляет собой ферримагнетик с температурой Кюри $T_c = 711$ К и осью легкого намагничивания вдоль кристаллографического направления [111]. Оно достаточно давно известно своей “гигантской” магнитострикцией [3], с которой тесно связаны аномалии теплового расширения в редкоземельных интерметаллидах [1]. Однако, взаимосвязь теплового расширения, магнитострикционных характеристик с магнитным состоянием в сплавах замещения типа $R_{1-x}^I R_x^{II} Fe_2$ изучена недостаточно.

В составах $Tb_{0.8}Zr_{0.2}Fe_2$ и $Tb_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ 20% магнитоактивных высокоанизотропных атомов тербия замещается атомами немагнитного Zr и слабомагнитного Sm, соответственно. Данные сплавы интересны тем, что в них присутствуют междоузельные обменные взаимодействия

противоположного знака ($Tb-Fe$ и $Sm-Fe$). Поэтому весь спектр магнитных свойств данных сплавов, включая и магнитострикционные, будет определяться знаком и величиной доминирующего в данной температурной области взаимодействия $R-Fe$.

Также исследован сплав на основе тяжелого редкоземельного элемента гадолиния с аналогичным типом замещения $Gd_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$. Gd — единственный из тяжелых редкоземельных элементов, который находится в S -состоянии и влияние кристаллического поля на него пренебрежимо мало. Было важно выяснить, что же является причиной значительных магнитострикционных деформаций в его сплавах, в частности в $Gd_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$.

Исследование магнитных и магнитоупругих свойств редкоземельных интерметаллидов типа $R_{1-x}^I R_x^{II} Fe_2$ является достаточно актуальной задачей для современного материаловедения в связи с поиском новых высокоэффективных материалов, пригодных для использования в области комнатных температур.

Целью данной работы являлось исследование теплового расширения и магнитострикции фаз Лавеса кубической симметрии $TbFe_2$, $Tb_{0.8}Zr_{0.2}Fe_2$, $Tb_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ и $Gd_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, в которых используются различные атомы замещения (немагнитный цирконий, слабомагнитным самарий, слабоанизотропный гадолиний). Такой тип замещения окажет влияние на величину обменных взаимодействий как между подрешетками $R-Fe$, так и внутри самой редкоземельной подрешетки.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения данных исследований нами были синтезированы редкоземельные интерметаллиды $TbFe_2$, $Tb_{0.8}Zr_{0.2}Fe_2$, $Tb_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ и $Gd_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$. Сплавы $TbFe_2$, $Tb_{0.8}Zr_{0.2}Fe_2$, $Tb_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ получены нами на основе высокочистых РЗМ и Fe в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду специальной конструкции в атмосфере очищенного инертного газа при нормальном давлении. Затем образцы подвергались гомогенизирующему отжигу в течение 2 нед. при температуре $850^\circ C$ в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. Сплав на основе гадолиния $Gd_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ приготовлен индукционной плавкой высокочистых РЗМ и Fe в атмосфере очищенного аргона. Для приготовления образцов в качестве низкорепактивных тиглей для R -металлов использовались алундовые тигли (Al_2O_3). Для получения монофазы типа $C15$ образцы заворачивали в танталовую фольгу, запаи-

вали в кварцевые трубки с Ag и выдерживали при 1000 К в течение суток с последующей закалкой в воде.

Фазовый анализ, проведенный на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3 (сплавы $TbFe_2$ и $Tb_{0.8}Zr_{0.2}Fe_2$) и Empyrean Panalytical (сплавы $Tb_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ и $Gd_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$), подтвердил однофазность всех указанных образцов после отжига. Все соединения обладали кубической структурой фазы Лавеса $C15$.

Измерения теплового расширения и магнитострикции проводились тензометрическим методом (который достаточно хорошо известен [4]) в широкой области температур от 80 до 400 К.

Редкоземельные интерметаллиды $TbFe_2$ и $Tb_{0.8}Zr_{0.2}Fe_2$ в данной работе исследовались с помощью тензодатчиков, которые были изготовлены из тензочувствительной проволоки диаметром 30 мкм, не обладавшей заметным гальваномангнитным эффектом. Тензодатчики имели базу 3 мм и сопротивление около 100 Ом. При исследовании образцов $Tb_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ и $Gd_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ использовались тензодатчики с базой 5 мм и сопротивлением 120 Ом. Коэффициент тензочувствительности всех датчиков был равен $k = 2.15$. Они обладали высокой стабильностью при всех температурах, при которых проводились исследования. Измерение магнитострикционных деформаций было выполнено во внешних магнитных полях до 14 кЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Как правило, твердые тела при нагревании увеличивают свои размеры. Исследование соединения $TbFe_2$, известного своими анизотропными свойствами и гигантской магнитострикцией, показало, что наличие магнитного порядка оказывает существенное влияние на тепловое расширение, упругие и магнитоупругие свойства.

На рис. 1 представлены результаты измерения температурной зависимости продольной $\lambda_{||}$ и поперечной $\lambda_{\perp}$ магнитострикции соединения $TbFe_2$. Там же представлены кривая теплового расширения сплава $\Delta l/l(T)$ и коэффициент теплового расширения $\alpha(T)$ в зависимости от температуры. Видно, что магнитострикция, достигающая при низких температурах гигантских значений ($\approx 10^{-3}$), резко уменьшается при нагревании в диапазоне температур от 280 до 330 К для соединения $TbFe_2$. Следует отметить, что аналогичное поведение демонстрирует и сплав $Tb_{0.8}Zr_{0.2}Fe_2$ в интервале температур от 260 до 300 К. Напомним, что температура магнитного упорядочения для $TbFe_2$, как было сказано выше, $T_C = 711$ К, а для $Tb_{0.8}Zr_{0.2}Fe_2$

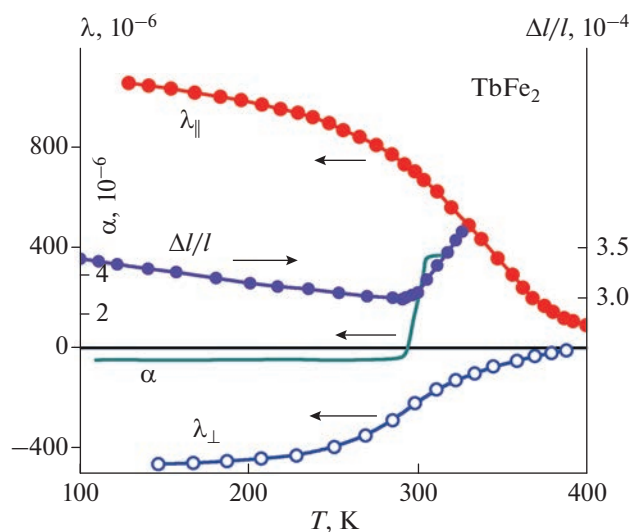


Рис. 1. Температурные зависимости продольной и поперечной магнитострикции, теплового расширения и коэффициента теплового расширения соединения TbFe_2 .

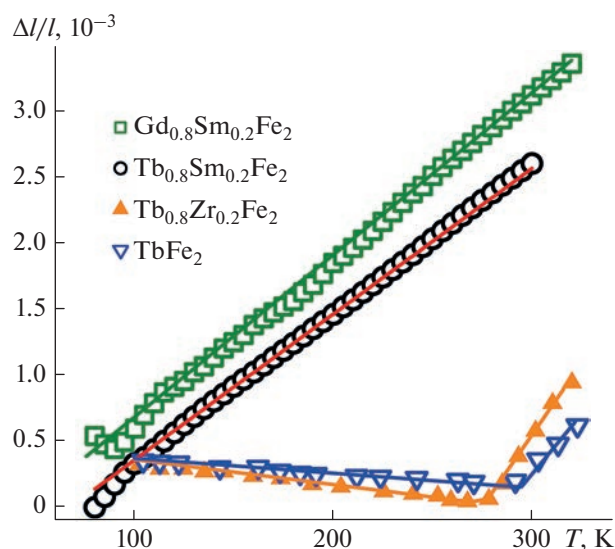


Рис. 2. Температурные зависимости теплового расширения соединений $\text{Gd}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$, $\text{Tb}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$, $\text{Tb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Fe}_2$ и TbFe_2 .

$T_C = 690$ К, т.е. в два раза выше. Известно [5], что в редкоземельных магнетиках при температурах ниже температуры Кюри возникает спонтанная объемная магнитострикция ω_s , которая обычно налагается на фоновую часть теплового расширения магнетика. Если $\omega_s < 0$, то вызванные ею деформации могут скомпенсировать или даже полностью перекрыть эффект теплового расширения. Подобный эффект наблюдался ранее в фазах Лавеса $\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ и $\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_2$ [6].

Коэффициент теплового расширения, рассчитанный по экспериментальным кривым $\Delta l/l(T)$, оказался отрицательным при температурах ниже комнатной $T = 293$ К для TbFe_2 и практически постоянным, близким к 0 (инвар-эффект). При температурах $T > 293$ К коэффициент α имеет положительные значения. Установлено, что для соединения $\text{Tb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Fe}_2$ эта температура немного ниже, а именно, 262.8 К. Следовательно, по мере замещения тербия цирконием температура, при которой коэффициент теплового расширения $\alpha = 0$, смещается в сторону более низких температур. Можно утверждать, что спонтанная объемная магнитострикция ω_s , с одной стороны уменьшается при замещении магнитоактивных атомов Tb немагнитными атомами Zr, с другой же стороны, как и магнитострикция, индуцированная внешним магнитным полем ($\lambda_{||}$ и $\lambda_{\perp}$), ω_s возрастает по абсолютной величине наиболее резко при температурах, где происходит магнитное упорядочение подрешетки Tb (которая приобретает заметную намагниченность значительно ниже тем-

пературы Кюри). Аналогичное явление наблюдалось ранее на образцах системы $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ в работе [7].

На кривой $\Delta l/l(T)$ теплового расширения образца $\text{Tb}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ (рис. 2) видна одна аномалия (при $T \approx 100$ К). На этом же рисунке приведена кривая $\Delta l/l(T)$ теплового расширения для состава $\text{Gd}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$. На ней можно выделить две аномалии: одна — в области 90 К и вторая — при 180 К. Как показали наши исследования [8, 9], указанные аномалии могут быть связаны как с различным температурным поведением намагниченности отдельных подрешеток сплава (данные сплавы можно рассматривать, как трехподрешеточные магнетики), так и с явлением спиновой переориентации, связанной с подрешеткой самария [10]. В ходе комплексного исследования магнитных и магнитострикционных свойств сплавов SmFe_2 [11, 12] и $\text{Gd}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ было установлено, что аномалия на кривых $\Delta l/l$ при температурах 180–200 К, связана со спин-переориентационным переходом (СПП) из состояния с осью легкого намагничивания (ОЛН) [111] в состояние с ОЛН [110]. Сам переход, являясь переходом второго рода, заканчивается в области низких температур (90–100 К), где и наблюдается вторая аномалия на кривых $\Delta l/l$.

Если сравнить поведение коэффициентов теплового расширения $\alpha(T)$ составов TbFe_2 (см. рис. 1) и $\text{Tb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Fe}_2$, с составами $\text{Tb}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ и $\text{Gd}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ (см. рис. 3), то наблюдается некоторое различие. В первом случае коэффициент α с ростом температуры резко меняет знак с отрица-

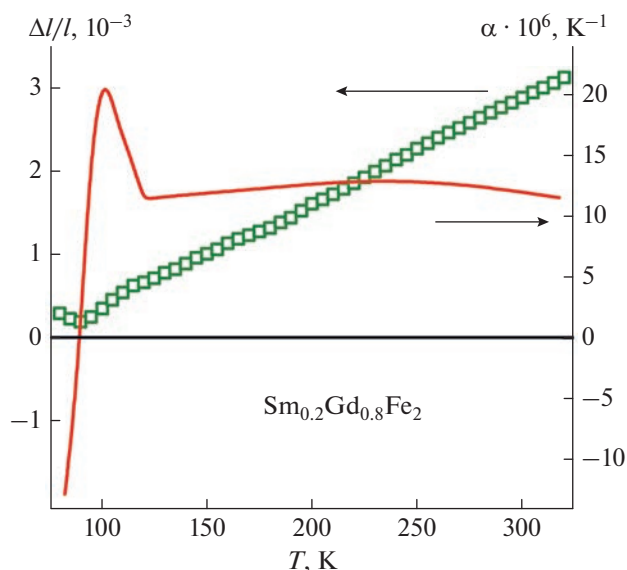


Рис. 3. Температурная зависимость теплового расширения и коэффициента теплового расширения сплава $Gd_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$.

тельного на положительный (при температурах, близких к комнатной), сохраняя фиксированные значения, как отрицательные, так и положительные, в то время как, во втором случае, температурная зависимость $\alpha(T)$ носит более сложный характер. На зависимости коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ также регистрируется смена знака в области температур ниже 100 К. А в области СПП на кривой $\alpha(T)$ наблюдается ярко выраженный пик. Однако далее с повышением температуры значения коэффициента α практически не меняются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенность фаз Лавеса, изученных в данной работе, заключается в том, что бинарные соединения RFe_2 , лежащие в основе квазибинарных сплавов $R_{1-x}R_x^{II}Fe_2$, демонстрируют спонтанную и индуцированную полем магнитострикции противоположного знака. Так, соединения RFe_2 ($R = Tb$ и Gd) обладают спонтанной магнитострикцией положительного знака, тогда как RFe_2 ($R = Sm$) проявляют магнитострикцию обратного знака. Это приводит к тому, что в сплавах замещения $R_{1-x}R_x^{II}Fe_2$ ($Tb_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ и $Gd_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$) по мере изменения температуры или величины внешнего магнитного поля наблюдается целый ряд эффектов, обусловленных конкуренцией,

главным образом, междоузельных обменных взаимодействий ($Tb-Fe$, $Gd-Fe$ и $Sm-Fe$).

В сплавах $TbFe_2$ и $Tb_{0.8}Zr_{0.2}Fe_2$ присутствуют только один тип междоузельных обменных взаимодействий $Tb-Fe$. В соединении $Tb_{0.8}Zr_{0.2}Fe_2$ атомы циркония являются немагнитными, что приводит к разбавления магнитной подрешетки тербия. Наблюдаемые аномалии теплового расширения, в том числе инварного типа, обусловлены гигантской спонтанной объемной магнитострикцией, которая возникает в них ниже температуры магнитного упорядочения.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00313).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Илюшин А.С. Введение в структурную физику интерметаллических соединений. М.: МГУ, 1984. 99 с.
2. Umkhaeva Z.S., Ilyushin A.S., Nikitin S.A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 905. Art. No. 12071.
3. Белов К.П., Катаев Г.И., Левитин Р.З. и др. // УФН. 1983. Т. 140. № 2. С. 271; Belov K.P., Kataev G.I., Levitin R.Z. et al. // Sov. Phys. Usp. 1983. V. 26. No. 6. P. 518.
4. Nikitin S.A., Tereshina I.S., Verbetsky V.N. et al. // J. Alloys. Compounds. 2001. V. 322. P. 42.
5. Умхаева З.С. Структурные и магнитные фазовые превращения и сверхтонкие взаимодействия на ядре $57Fe$ в фазах высокого давления сплавов квазибинарных систем $R_{1-x}R_x^{II}M_2$ и $R(Fe_{1-x}M_x)_2$ ($R = RЗЭ$, $M = 3d$ -металл). Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Махачкала: Ин-т физ. ДНЦ РАН, 2014.
6. Sluga M. // Physica. 1975. V. 53 A. No. 4. P. 319.
7. Никитин С.А., Бислиев А.-Х.М., Куприянов А.К., Умхаева З.С. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 231; Nikitin S.A., Bisliev A.-Kh.M., Kupryanov A.K., Umkhaeva Z.S. // Phys. Solid State. 1989. V. 31. No. 9. P. 231.
8. Ilyushin A.S., Tereshina I.S., Pankratov N.Yu. et al. // J. Alloys. Compounds. 2020. V. 847. Art. No. 155976.
9. Алероева Т.А., Терешина И.С., Умхаева З.С. и др. // ФТТ. 2019. Т. 61. № 12. С. 2471; Aleroeva T.A., Tereshina I.S., Umkhaeva Z.S. et al. // Phys. Solid State. 2019. V. 61. No. 12. P. 2503.
10. Pankratov N.Yu., Tereshina I.S., Politova G.A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2021. 527. Art. No. 167728.
11. Politova G.A., Karpenkov A.Y., Kaminskaya T.P. et al. // St. Petersburg Polytech. Univ. J. Phys. Math. 2019. V. 12. No. 1. P. 28.
12. Gaviko V.S., Korolyov A.V., Mushnikov N.V. // J. Magn. Magn. Mater. 1996. V. 157–158. P. 659.

Features of thermal expansion in substitution alloys based on heavy rare-earth metals $R_{1-x}^I R_x^{II} Fe_2$

Z. S. Umkhaeva^{a, b, *}, I. S. Tereshina^c, N. Yu. Pankratov^c, I. M. Aliev^{a, b}, M. R. Khomenko^c

^a Ibragimov Complex Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Grozny, 364051 Russia

^b Kadyrov Chechen State University, Grozny, 364024 Russia

^c Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: zargan.umhaeva@yandex.ru

We consider the features of the behavior of thermal expansion and magnetostriction in magnetically ordered substitutive alloys based on heavy rare earth metals, namely: $TbFe_2$, $Tb_{0.8}Zr_{0.2}Fe_2$, $Tb_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ and $Gd_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$. It is found that the of thermal expansion anomalies observed in alloys are mainly due to the competition of exchange interactions. In $TbFe_2$ and $Tb_{0.8}Zr_{0.2}Fe_2$ alloys invar-type features are observed in a wide temperature range.

УДК 538.93

ПОВЕДЕНИЕ ГАЗОВЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В МИКРОКАНАЛАХ РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕОДНОРОДНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

© 2023 г. П. А. Ряполов¹ *, Е. А. Соколов¹, Е. В. Шельдешова¹,
Д. А. Калюжная¹, А. О. Васильева¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Юго-Западный государственный университет”, Курск, Россия

*E-mail: r-piter@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Представлены результаты исследования динамики газовых пузырьков, инжектируемых в магнитную жидкость под воздействием неоднородного магнитного поля в микроканалах четырех конфигураций. Получены зависимости размеров пузырьков от конфигурации магнитного поля и физических свойств магнитной жидкости. Полученные результаты могут найти применения в газовых счетчиках и дозаторах в микрофлюидике.

DOI: 10.31857/S0367676522700600, EDN: HFUBGC

ВВЕДЕНИЕ

Поведение микрокапель и микропузырьков в микроканалах составляет основу капельной микрофлюидики [1–3], которая применяется для биологических, химических анализов или синтеза частиц. Данная технология также повышает скорость биологических и химических анализов за счет уменьшения объемов, в которых происходят такие процессы, как нагрев, диффузия, реализуется конвективное перемешивание. Управление размером и динамикой эмульсий осуществляется с помощью изменения расхода или конфигурации канала. Альтернативой может выступать использование жидких активных компонентов, которые могут менять свои свойства под внешними воздействиями. К таким компонентам относятся магнитные жидкости, сочетающие в себе текучесть и магнитный отклик и представляющие собой коллоидную систему магнитных наночастиц, покрытых поверхностно-активным веществом, диспергированных в жидкость-носитель [4–13]. Целью данной работы является исследование поведения под воздействием неоднородного магнитного поля газовых включений в магнитной жидкости в микрофлюидных чипах различной конфигурации, что может послужить основой для создания управляемых магнитным полем микрофлюидных дозаторов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения исследований была изготовлена специализированная экспериментальная установка. Ее блок-схема представлена на рис. 1. Микрофлюидный чип (1) с помощью системы креплений (на схеме не показана) размещается параллельно оси кольцевого постоянного магнита (2). Подача магнитной жидкости и немагнитной фазы осуществляется с помощью двухка-

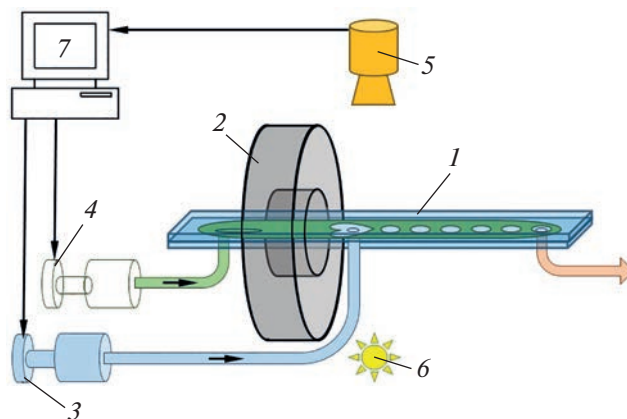


Рис. 1. Блок-схема специализированной экспериментальной установки. (1 – Микрофлюидный чип; 2 – постоянный магнит; 3, 4 – двухканальный шприцевой насос; 5 – микроскоп; 6 – осветитель; 7 – компьютер).

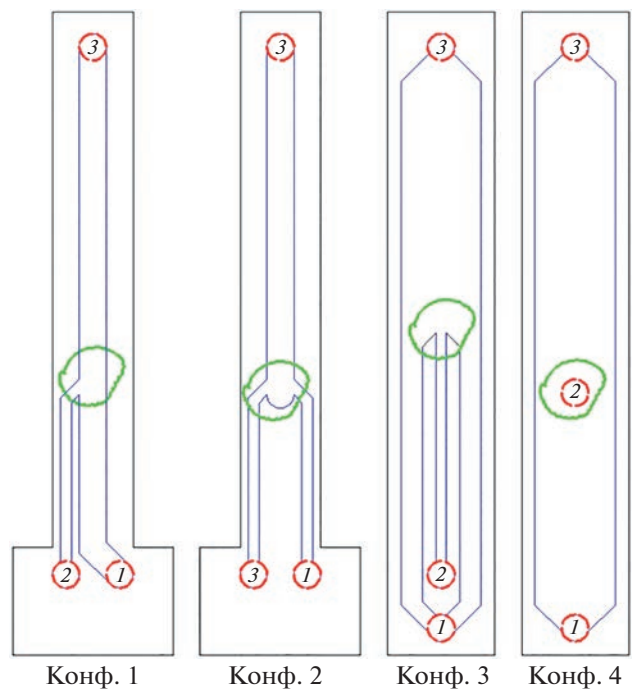


Рис. 2. Конфигурация микрофлюидных чипов (1 – коннектор подачи газа, 2 – коннектор подачи магнитной жидкости, 3 – выходной коннектор).

нального шприцевого насоса (3), (4) соответственно, изготовленного самостоятельно из деталей набора для сборки 3d принтера Ender по технологии, описанной в [14]. Динамика многофазной системы фиксируется с помощью микроскопа (5) в проходящем свете от осветителя (6), изображение передается на компьютер (7), через который осуществляется управление шприцевым насосом.

В качестве источника магнитного поля использовались неодимые кольцевые постоянные магниты из сплава NdFeB (неодим–железо–бор) различной геометрии: Магнит 1 (наружный диаметр 60 мм, внутренний 24 мм, толщина 10 мм) и Магнит 2 (50 × 25 × 5 мм). Результаты моделирования изолиний модуля напряженности магнитного поля этих магнитов представлены в работе [12, 13]. Для данного типа магнитов характерна “область магнитного вакуума”, где осевая составляющая напряженности магнитного поля стремится к нулевому значению. Также выделяют на-

бор замкнутых изолиний модуля напряженности магнитного поля, который получил название рабочей области магнитной левитации (MagLev) [13, 15–17]. Данная область используется для управляемой динамики немагнитных включений в магнитожидкостных системах.

Микрофлюидные чипы были изготовлены на основе сэндвич-технологии с использованием пленки Parafilm® в качестве среднего слоя и стеклов в качестве обкладок [18–20]. Их конфигурация представлена на рис. 2.

Подача газа осуществлялась через коннектор 1, магнитная жидкость подавалась через коннектор 2, выход многофазной смеси производился через коннектор 3. Кольцевой магнит размещали таким образом, чтобы его область магнитной левитации (показана на рис. 2 зеленым) располагалась в месте соединения каналов для конфигураций 1–3 или коннектора 2 для конфигурации 4.

Были исследованы магнетитовые магнитные жидкости на водной основе, стабилизированные двойным слоем поверхностно-активного вещества из олеиновой кислоты и олеата натрия. Образец МЖ1 был синтезирован по методу химической конденсации в химической лаборатории ЮЗГУ. Образцы МЖ2–МЖ3 были получены разбавлением МЖ1. Физические параметры образцов представлены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Был проведен эксперимент по видеофиксации межфазной границы при отрыве воздушного пузырька в магнитной жидкости при различных конфигурациях каналов и расходе магнитной жидкости q_1 и воздуха q_2 . Поведение газовых пузырьков рассматривалось как в магнитном поле кольцевых постоянных магнитов № 1, № 2, так и без магнитного поля.

При исследовании динамики многофазной магнитной системы в каналах Т- и У-образной конфигурации № 1, № 2, соответственно, (рис. 2) течение воздуха носило струйный характер, дождаться отрыва капель не удалось. При конфигурации чипа № 3 (рис. 2) капельное течение наблюдалось для образца МЖ1 в магнитном поле обоих магнитов. Нам удалось добиться капельного течения только в магнитном поле магнита № 1 для образца МЖ2 конфигурации чипа № 3 (рис. 2). В более разбавленных образцах образования капель добиться не удалось. Причиной этому является конфигурация чипа № 3 (рис. 2), при которой канал 2 подачи немагнитной фазы проходит через кольцевой магнит, в середине которого магнитное поле максимально, что приводит к затеканию в него магнитной жидкости и образованию магнитно-жидкостной перемычки, которая разрушается при большом давлении, в результате чего происходит неконтролируемый вы-

Таблица 1. Физические параметры образцов

№ образца	МЖ1	МЖ2	МЖ3
M_s , кА/м измерения	21.7	11	6.98
Φ_{mag} , %, расчет	4.9	1.9	1.3
Плотность МЖ, кг/м³	1212.4	1082.0	1056.0
Вязкость, сП	5.6	2.15	1.65

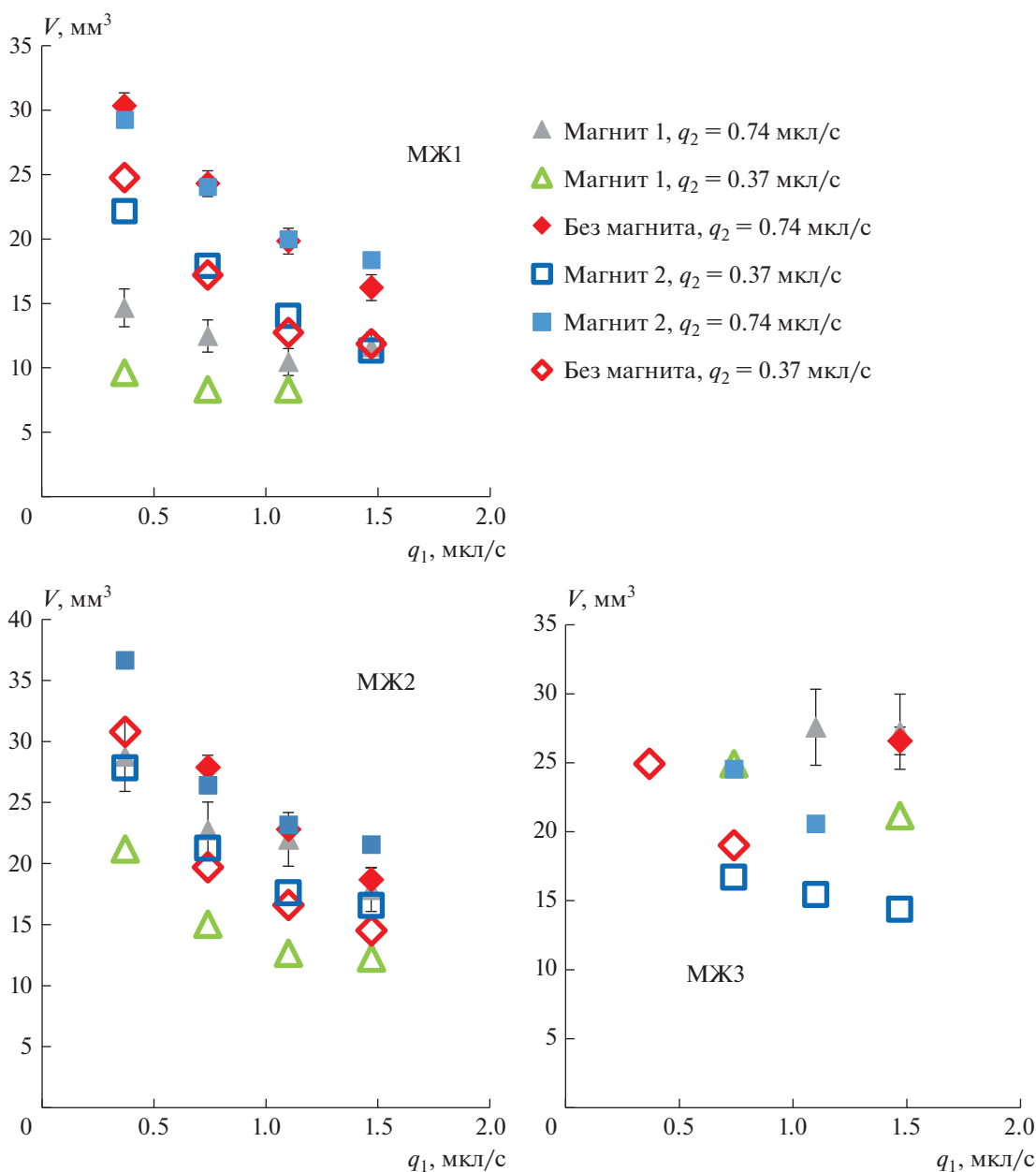


Рис. 3. Графики зависимости объема отрывающегося пузырька V от расхода магнитной жидкости q_1 .

брос порции газа. Этим недостаткам лишена конфигурация чипа № 4 (рис. 2), в которой ввод немагнитной фазы осуществляется непосредственно через коннектор 2, расположенный в области магнитного вакуума кольцевого постоянного магнита. При таком расположении каналов удалось добиться капельного течения при всех концентрациях МЖ и конфигурациях магнитного поля. Графики зависимости объема отрывающегося пузырька V от расхода магнитной жидкости q_1 и напряженности магнитного поля на поверхности магнита (214 кА/м для магнита 1 и 85 кА/м для магнита 2) представлены на рис. 3 и

4 соответственно. Графики получены для образцов МЖ1-МЖ3 при расходе воздуха q_2 от 0.37 до 1.47 мкл/с. Объем отрывающихся пузырьков получен путем умножения толщины канала (0.13 мм) на площадь немагнитного включения, которая определяется на основе данных видеофиксации инструментальным микроскопом и последующей обработкой в программе, специально разработанной в NI LabView.

Из представленных на рис. 3 графиков видно, что для всех комбинаций магнитного поля и концентраций магнитной жидкости размер пузырька уменьшается по мере увеличения расхода магнит-

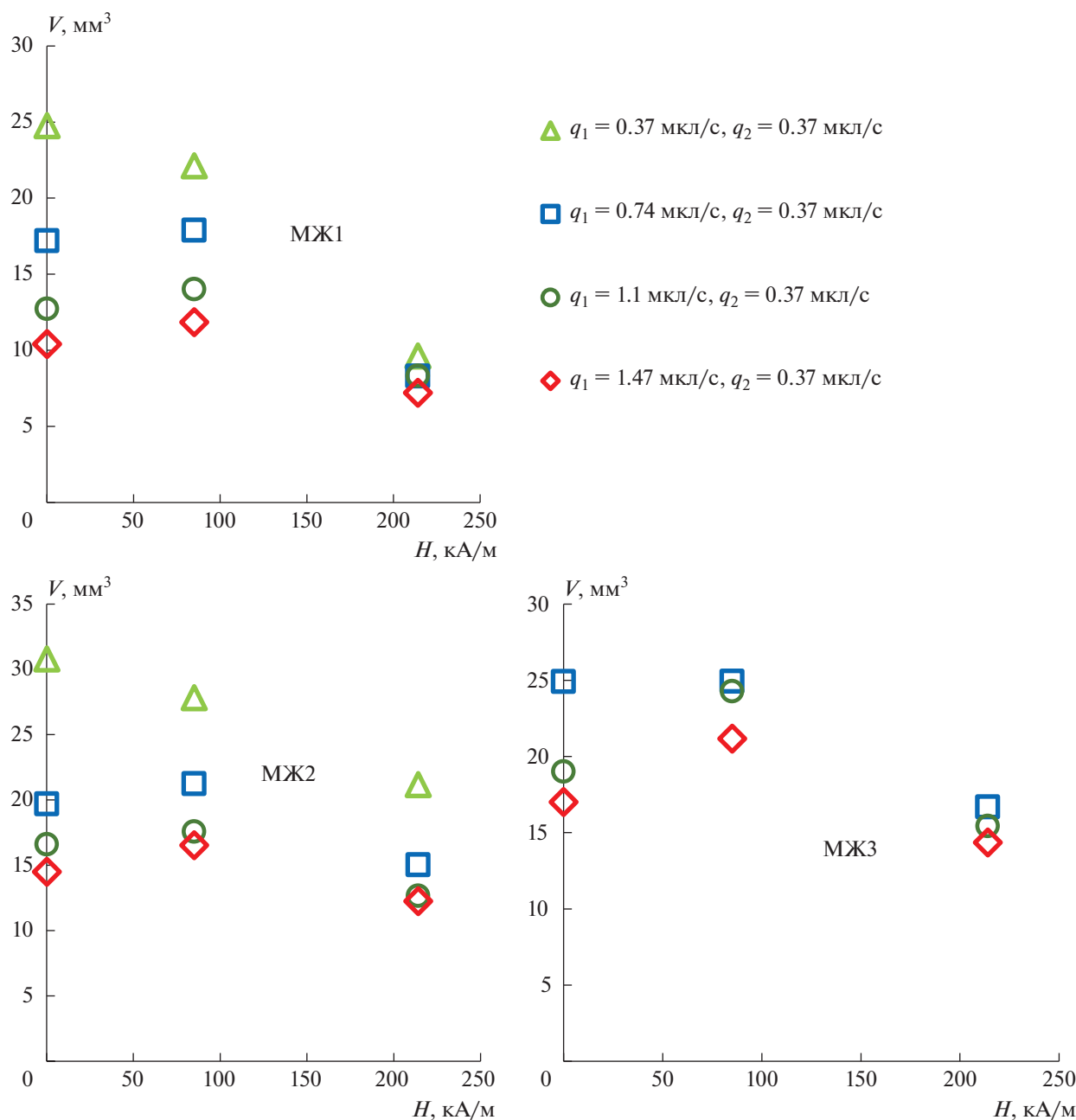


Рис. 4. Графики зависимости объема отрывающегося пузырька V от напряженности магнитного поля на поверхности магнита (214 kA/m для магнита 1 и 85 kA/m для магнита 2).

ной жидкости q_1 и увеличивается при увеличении расхода воздуха q_2 . Эти зависимости согласуются с известными работами по капельной микрофлюидике [1–4].

При воздействии магнитного поля (рис. 3) в случае малого расхода магнитной жидкости $q_1 = 0.37$ mkl/s , объем пузырька V уменьшается для всех концентраций МЖ. При увеличении расхода магнитной жидкости q_1 происходит сначала увеличение объема пузырька V в магнитном поле магнита № 2, а потом резкое снижение в магнит-

ном поле магнита № 1. Наибольшее различие наблюдается в наименее вязком образце МЖ3.

Это можно объяснить влиянием магнитогидродинамических механизмов. При малом расходе магнитной жидкости ее течение выстраивается вдоль линий напряженности магнитного поля, смыкаясь в области координат $z = 20–25$ mm . При этом отрывается пузырек. Чем мощнее магнит, тем раньше происходит слияние струй и меньший размер оторвавшегося пузырька (зеленые треугольники на рис. 4). При увеличении расхода

магнитной жидкости в кольцевом постоянном магните 2 с меньшей напряженностью магнитного поля точка слияния струй магнитной жидкости смещается дальше от магнита, что приводит к некоторому увеличению размера пузырька. При использовании более мощного магнита 1 (напряженность магнитного поля на его поверхности в ~ 3 раза больше) преобладают магнитогидродинамические механизмы, в результате чего размер пузырька уменьшается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена динамика газовых пузырьков в магнитной жидкости в микроканалах различной формы. Показано, что в Т- и У-образной конфигурации в неоднородном поле кольцевого магнита не удается добиться пузырьковых течений. Режим гидродинамической фокусировки является единственной конфигурацией микрофлюидного чипа, при которой образуются пузырьки.

Подача немагнитной фазы в область магнитного вакуума позволяет добиться стабильных режимов при всех концентрациях магнитной жидкости и конфигурациях магнитного поля.

Рассмотрено поведение межфазной границы воздух — магнитная жидкость в момент отрыва пузырька, показано, что определяющее влияние на нее оказывает конфигурация магнитного поля.

Показано, что для всех комбинаций магнитного поля и концентраций магнитной жидкости размер пузырька уменьшается по мере увеличения расхода магнитной жидкости q_1 и увеличивается при увеличении расхода воздуха q_2 .

При увеличении напряженности магнитного поля и концентрации магнитной жидкости размер пузырька уменьшается, это позволяет организовать бесконтактное управление размером газовых включений, что может найти применения в газовых счетчиках и дозаторах в микрофлюидике.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00311).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Utada A.S., Fernandez-Nieves A., Stone H.A., Weitz D.A.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. No. 9. Art. No. 094502.
2. *Chen L., Yang C., Xiao Y. et al.* // Mater. Today Nano. 2021. V. 16. Art. No. 100136.
3. *Montanero J.M., Ganán-Calvo A.M.* // Rep. Prog. Phys. 2020. V. 83. No. 9. Art. No. 097001.
4. *Rosensweig R.E.* Ferrohydrodynamics. N.Y.: Courier Corporation, 2013. 368 p.
5. *Krakov M.S., Zakinyan A.R., Zakinyan A.A.* // J. Fluid Mech. 2021. V. 913. Art. No. A30.
6. *Berkovsky B., Bashtovoi V., Mikhalev V., Rex A.* // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 65. No. 2–3. P. 239.
7. *Sokolsky S.A., Solovyova A.Y., Zverev V.S. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 537. Art. No. 168169.
8. *Solovyova A.Y., Elfimova E.A., Ivanov A.O.* // Phys. Rev. E. 2021. V. 104. No. 6. Art. No. 064616.
9. *Ivanov A.S., Pshenichnikov A.F., Khokhryakova C.A. et al.* // Phys. Fluids. 2021. V. 33. No. 11. Art. No. 112001.
10. *Закинян А.А., Бельх С.С., Закинян А.Р., Ерин К.В.* // Опт. журн. 2021. Т. 88. № 3. С. 61; *Zakinyan A.A., Belykh S.S., Zakinyan A.R., Yerin K.V.* // J. Opt. Technol. 2021. V. 88. No. 3. P. 158.
11. *Боев М.Л., Полунин В.М., Ряполов П.А. и др.* // Изв. вузов. Физ. 2014. Т. 57. № 10. С. 47; *Boev M.L., Polunin V.M., Ryapolov P.A. et al.* // Russ. Phys. J. 2014. V. 57. No. 10. P. 1348.
12. *Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Postnikov E.B.* // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 549. Art. No. 169067.
13. *Sokolov E., Vasilyeva A., Kalyuzhnaya D., Ryapolov P.* // AIP Advances. 2022. V. 12. No. 3. Art. No. 035333.
14. *Baas S., Saggiomo V.* // HardwareX. 2021. V. 10. Art. No. e00219.
15. *Gao Q.H., Zhang W.M., Zou H.X. et al.* // Mater. Horiz. 2019. V. 6. No. 7. P. 1359.
16. *Ge S., Nemiroski A., Mirica K.A. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. No. 41. Art. No. 17810.
17. *Gao Q., Yan H., Zou H. et al.* // Sci. China Technol. Sci. 2020. V. 64. No. 1. P. 44.
18. *Kitenbergs G., Tatulčenkova A., Puķina L., Cēbers A.* // Eur. Phys. J. E. 2018. V. 41. No. 11. P. 1.
19. *Yu L., Shi Z.Z.* // Lab Chip. 2015. V. 15. No. 7. P. 1642.
20. *Sokolov E.A., Kalyuzhnaya D.A., Vasilyeva A.O., Ryapolov P.A.* // Proc. Conf. ElConRus (St. Petersburg, 2022) P. 1612.

Dynamics of multiphase magnetic fluid systems in microchannels of different shapes in a nonhomogeneous magnetic field

P. A. Ryapolov^{a, *}, E. A. Sokolov^a, E. V. Shel'deshova^a, D. A. Kalyuzhnaya^a, A. O. Vasilyeva^a

^a Southwest State University, Kursk, 305040 Russia

*e-mail: r-piter@yandex.ru

We presented the results of a study of the dynamics of gas bubbles injected into a ferrofluid under the influence of an inhomogeneous magnetic field in microchannels of five configurations. The dependences of bubble sizes on the configuration of the magnetic field and the physical properties of the magnetic fluid are obtained. The results obtained can be used in gas meters and dispensers in microfluidics.

УДК 538.93

ВЛИЯНИЕ КОНФИГУРАЦИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОТРЫВ ГАЗОВЫХ ПУЗЫРЬКОВ В МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

© 2023 г. П. А. Ряполов¹, *, Е. А. Соколов¹, Д. А. Калюжная¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Юго-Западный государственный университет”, Курск, Россия

*E-mail: r-piter@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Исследован процесс отрыва газовых пузырьков в вертикальном канале, заполненном магнитной жидкостью, от газовой полости в неоднородном магнитном поле. Рассмотрено поведение межфазной границы воздух–магнитная жидкость в момент отрыва, приведены зависимости размера отрывающихся пузырьков от конфигурации магнитного поля, концентрации магнитной жидкости и толщины канала.

DOI: 10.31857/S0367676522700612, EDN: HFVMHG

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на значительное количество работ, посвященных динамике магнитно-жидкостных систем, содержащих газовые и жидкие немагнитные включения, в большинстве из них рассматривается влияние либо однородных магнитных полей [1–3], либо неоднородных магнитных полей простой конфигурации [4, 5]. В настоящее время почти нет работ, в которых рассматривались бы магнитно-жидкостные системы под воздействием неоднородных магнитных полей специальной конфигурации, содержащие область магнитного вакуума, в которой наблюдается магнитная левитация. Это объясняется сложностью эксперимента (магнитные жидкости оптически непрозрачны) [6, 7]. Прямое наблюдение за динамикой немагнитных включений в системах с магнитной жидкостью возможно только в тонких оптических прозрачных каналах или измерительных ячейках с использованием высокоскоростных систем видеозаписи.

Целью данной работы является исследование влияния на процесс отрыва газовых пузырьков в магнитной жидкости (МЖ) ее физических параметров, толщины канала, ограничивающего многофазную систему, и конфигурации магнитного поля. В качестве его источника используется комбинация из двух магнитов: постоянного кольцевой формы и электромагнита с управляемым источником питания. Полученные результаты послужат основой для развития систем “label-free” манипуляции немагнитными объектами в

магнитной жидкости с помощью магнитных полей [8–10].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперимент проведен на установке, схема которой представлена на рис. 1. Плоский стеклянный канал 1, толщина которого варьировалась от 1 до 5 мм, установлен вертикально с помощью системы немагнитных крепежных элементов и заполнен образцом МЖ с помощью шприца

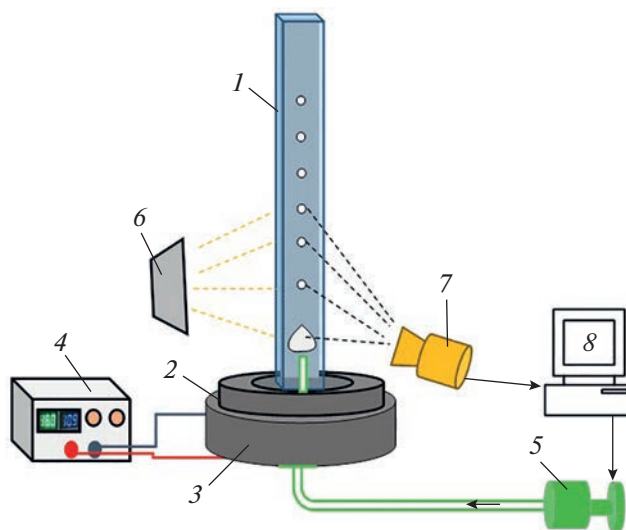


Рис. 1. Блок-схема специализированной экспериментальной установки.

с немагнитной иглой. В качестве источника неоднородного магнитного поля использован кольцевой постоянный магнит 2 (NdFeB $60 \times 24 \times 10$ мм), помещенный сверху электромагнита 3 и установленный соосно оси канала. Изменение магнитного поля электромагнита обеспечивает источник питания 4. Для подачи газа в область “магнитного вакуума” [8, 11] подведен гибкий капилляр от шприцевого насоса 5. В качестве источника света использован управляемый светодиодный осветитель 6. Запись динамики немагнитных газовых включений реализована в проходящем свете с помощью высокоскоростной камеры 7 (Nikon 1), подключенной к компьютеру 8.

Для обработки полученных видео и фотоизображений в программной среде National Instruments LabView разработан комплекс программ для управления экспериментальной установкой, обработки данных видеофиксации на основе алгоритмов машинного зрения, исследования динамики немагнитных включений в МЖ, а также поведения межфазной граница газ–МЖ в магнитожидкостных системах.

В работе исследованы магнитные жидкости на основе магнетита Fe_3O_4 , стабилизированного олеиновой кислотой. Керосин использовался в качестве жидкости-носителя. Образец МЖ-1 изготовлен в Ивановском государственном энергетическом университете. Образцы МЖ-2–МЖ-4 были получены путем разбавления МЖ-1 с помощью керосина ТС-1. Физические параметры образцов представлены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты проведенного эксперимента по видеофиксации межфазной границы воздух–МЖ представлены на рис. 2 для образца МЖ3. Рассматривались этапы эволюции поверхности при отрыве воздушного пузырька от воздушной полости, находящейся в области “магнитного вакуума” неоднородного магнитного поля, создаваемого кольцевым постоянным магнитом. Момент отрыва показан на четвертом кадре.

Видно, что наибольшую площадь поверхности отрывающийся газовый пузырек имеет для наименьшей толщины канала в 1 мм, что можно объяснить влиянием поверхностного натяжения. Однако при пересчете на объем оторвавшегося пузырька, который определялся как разность площади левитирующей газовой полости до и после отрыва пузырька, умноженной на толщину канала, получается, что объем оторвавшегося пузырька увеличивается с увеличением толщины канала, что представлено на рис. 3а. На рис. 3б представлена зависимость объема отрывающегося пузырька для образцов МЖ1–МЖ4 от силы тока в электромагните. Эксперимент проведен в ка-

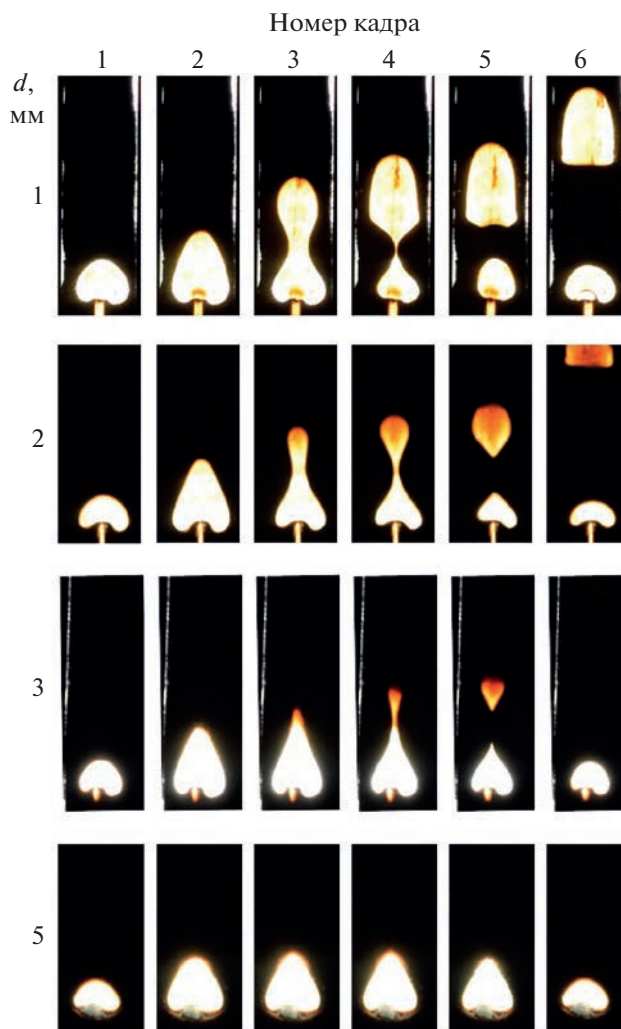


Рис. 2. Скоростная видеофиксация в образце МЖ3 динамики межфазной границы воздух–МЖ при отрыве пузырька от воздушной полости для различной толщины канала

нале толщиной 1 мм. Из графиков видно, что объем газового пузырька обратно пропорционален концентрации твердой фазы магнитной жидкости и силе тока в электромагните.

Механизм отрыва пузырька можно объяснить на основе конфигурации магнитного поля, результаты моделирования изолиний которого представлены на рис. 4. На них наложен контур

Таблица 1. Физические параметры образцов

	МЖ1	МЖ2	МЖ3	МЖ4
ρ , кг/м ³	1382	1078	936	853
ϕ , %	12.9	6.8	3.6	1.7
M_s , кА/м	49	24.1	12.5	6.1

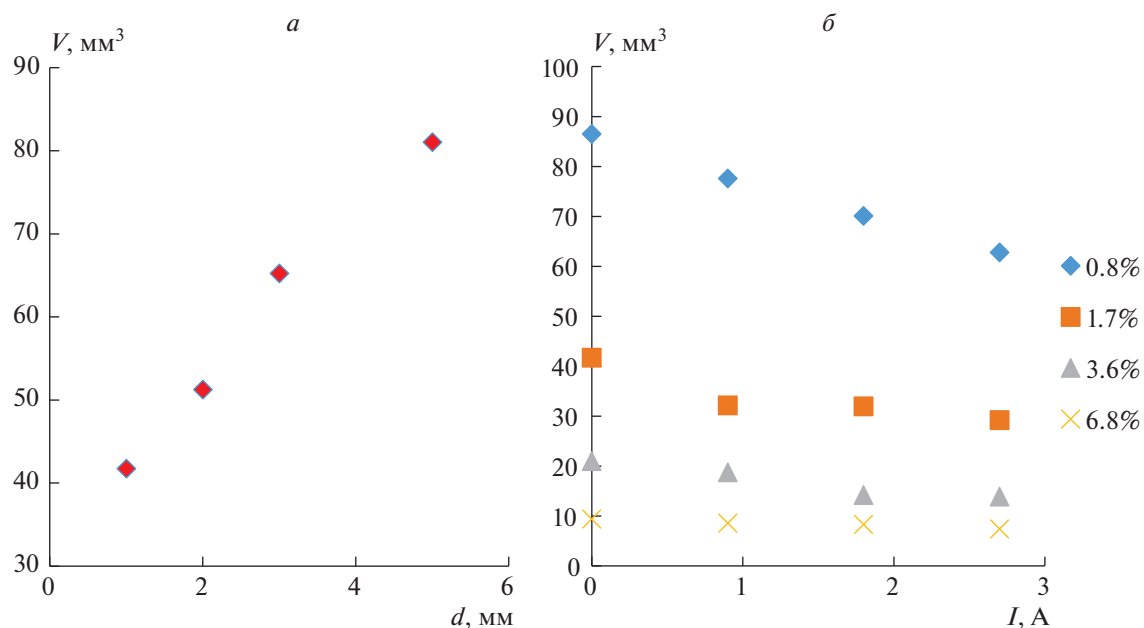


Рис. 3. Зависимость размера газовых пузырьков от толщины канала для образца МЖ3 (а), от силы тока в электромагните для образцов МЖ2–МЖ4.

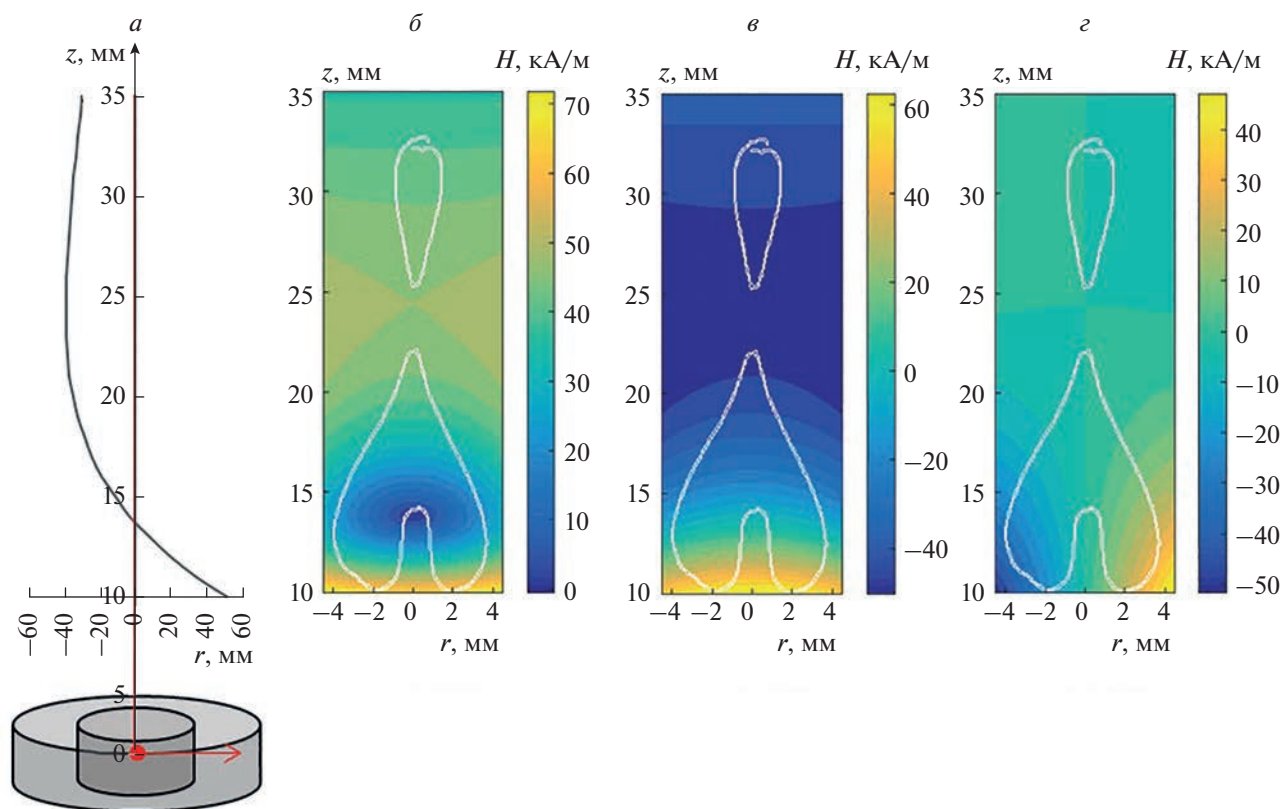


Рис. 4. Геометрия эксперимента (а), с расположением магнита, размеры которого представлены схематично, а также топология внешнего неоднородного магнитного поля в кА/м (его абсолютное значение (б), вертикальная (в) и радиальная (г) составляющие), совмещенная с изображением воздушной полости и пузырька в плоском канале, заполненном МЖ.

воздушной полости и оторвавшегося от нее газового пузырька. Из анализа результатов, представленных на рис. 2, видно, что воздух, поступающий из отверстия капилляра, образует полость, которая захвачена неоднородным магнитным полем внутри магнитной жидкости. В этой конфигурации магнитного поля немагнитный объект может занимать устойчивое положение только в области минимума напряженности магнитного поля, поскольку несжимаемая магнитная жидкость, притягиваемая к областям с большей величиной напряженности магнитного поля, приводит к созданию разрежения в области “магнитного вакуума” неоднородного магнитного поля. Приток воздуха вызывает вертикальное удлинение полости, что снова объясняется топологией магнитного поля. Из данных, представленных на рис. 4в, видно, что интенсивность осевой составляющей напряженности магнитного поля растет с удалением от области “магнитного вакуума”, где эта составляющая равна нулю, до достижения максимального значения 48.1 кА/м в области между значениями вертикальных координат примерно равных 20 и 28 мм. Из изображения межфазной границы воздух–МЖ видно, что вершина “шейки” воздушной полости, от которой происходит отрыв газового пузыря, находится именно в области максимального значения осевой составляющей неоднородного магнитного. При дальнейшем удалении осевая составляющая напряженности магнитного уменьшается, и пондеромоторная сила меняет направление, вытягивая газ из полости, образуя воздушный пузырь. Теперь к обычной плавучести воздушного пузырька в МЖ добавляется пондеромоторная сила, и пузырек должен всплыть. Однако отделение этого пузырька от основной полости задерживается, поскольку соединяющий их воздушный канал представляет собой туннель в МЖ, в котором магнитное поле практически тангенциально к поверхности МЖ, что обеспечивает стабилизацию последней в дополнение к капиллярным силам. Это позволяет с помощью управляемого источника магнитного поля регулировать объем пузыря в зависимости от взаимодействия между силами, стабилизирующими пузырек и перемычку. При дальнейшем наполнении пузырька соответствующим объемом воздуха он отделяется от полости и всплывает. В результате можно сделать вывод, что такую систему можно использовать не только для изучения фундаментальных явлений в гидродинамике магнитожидкостных систем, но и в качестве микродозатора или газового счетчика для приложений микрофлюидики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Был исследован процесс отрыва пузырьков от воздушной полости в вертикальном канале в неоднородном магнитном поле, создаваемым комбинированным источником в виде постоянного магнита кольцевой формы и электромагнита. Было показано, что конфигурация неоднородного магнитного поля, физические параметры магнитной жидкости и толщина канала влияют на динамику процесса отрыва газовых пузырьков и их размер. Рассмотрен механизм отрыва газовых пузырьков в неоднородном магнитном поле, где определяющую роль играет пондеромоторная сила, которая меняет свое направление в неоднородном магнитном поле рассмотренной конфигурации. Экспериментально продемонстрирована возможность управления размером немагнитных газовых включений путем изменения параметров магнитного поля, концентрации магнитной жидкости и толщины канала, что может быть использовано в различных технических устройствах.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00311).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bashtovoi V., Kovalev M., Reks A.* // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 289. P. 382.
2. *Malvar S., Gontijo R.G., Cunha F.R.* // J. Eng. Math. 2018. V. 108. P. 143.
3. *Yamasaki H., Kishimoto T., Tazawa T. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 501. Art. No. 166446.
4. *Боев М.Л., Полунин В.М., Ряполов П.А. и др.* // Изв. вузов. Физ. 2014. Т. 57. № 10. С. 47; *Boev M.L., Polunin V.M., Ryapolov P.A. et al.* // Russ. Phys. J. 2014. V. 57. No. 10. P. 1348.
5. *Полунин П.А., Ряполов К.С., Рябцев К.С. и др.* // Изв. вузов. Физ. 2018. Т. 61. № 7(727). С. 147; *Polunin V.M., Ryapolov P.A., Ryabtsev K.S. et al.* // Russ. Phys. J. 2018. V. 61. No. 7. P. 1347.
6. *Rosensweig R.E.* Ferrohydrodynamics. N.Y.: Courier Corporation, 2013. 368 p.
7. *Закинян А.А., Бельх С.С., Закинян А.Р., Ерин К.В.* // Опт. журн. 2021. Т. 88. № 3. С. 61; *Zakinyan A.A., Belykh S.S., Zakinyan A.R., Yerin K.V.* // J. Opt. Technol. 2021. V. 88. No. 3. P. 158.
8. *Gao Q.H., Zhang W.M., Zou H.X. et al.* // Mater. Horiz. 2019. V. 6. No. 7. P. 1359.
9. *Frenea-Robin M., Marchalot J.* // Magnetochem. 2022. V. 8. No. 1. P. 11.
10. *Cheng K. Guo J., Fu Y. et al.* // Sens. Actuators A. 2021. V. 322. Art. No. 112616.
11. *Sokolov E., Vasilyeva A., Kalyuzhnaya D., Ryapolov P.* // AIP Advances. 2022. V. 12. No. 3. Art. No. 035333.

Effect of the magnetic field configuration on the detachment of gas bubbles in a magnetic fluid

P. A. Ryapolov^a, *, E. A. Sokolov^a, D. A. Kalyuzhnaya^a

^a Southwest State University, Kursk, 305040 Russia

**e-mail: r-piter@yandex.ru*

The process of detachment of gas bubbles in a vertical channel filled with a magnetic fluid from a gas cavity in uniform magnetic field is studied. The behavior of the air—magnetic fluid interface now of separation is considered and dependences of the size of the detached bubbles on the configuration of the magnetic field, concentration of the magnetic fluid, and channel thickness are shown.

УДК 537.622.4

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ RCO_2 И RMnSi ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО МАГНИТНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

© 2023 г. И. С. Терёшина¹, *, Ю. А. Овченкова¹, Г. А. Политова², Н. Ю. Панкратов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: tereshina@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Разработаны высокоэффективные материалы для твердотельного магнитного охлаждения в области температур 120–280 К. Для этого были исследованы новые составы типа $(\text{R}, \text{R}')(\text{Co}, \text{T})_2$ и $\text{R}(\text{Mn}, \text{T})\text{Si}$ ($\text{T} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Al}$) и их гидриды с заметным по величине магнитокалорическим эффектом в области температуры Кюри. Выявлены основные закономерности поведения магнитокалорического эффекта в зависимости от состава.

DOI: 10.31857/S0367676522700624, EDN: HFYNVW

ВВЕДЕНИЕ

Твердотельное магнитное охлаждение — это технология, основанная на магнитокалорическом эффекте (МКЭ), способная помочь снизить потребление энергии в мире, а также избежать использования такого экологически вредного хладагента, как фреон [1, 2]. Благодаря значительным усилиям, предпринимаемым учеными разных стран, в настоящее время созданы предпосылки для качественного прорыва в развитии данной технологии и применения ее в различных областях науки и техники [3–5].

Отметим особо, что современная биология, медицина и пищевая промышленность испытывают крайнюю необходимость в удобных в эксплуатации экономных, бесшумных, безопасных, безвибрационных, компактных холодильных установках для длительного хранения уникальных биоматериалов, вакцин, лекарственных и пищевых продуктов при строго определенной температуре, как правило, намного ниже комнатной. К большому сожалению, научное сообщество уделяет мало внимания материалам, демонстрирующим значительный по величине магнитокалорический эффект в области таких температур, что является большим пробелом. Именно поэтому данная работа направлена на изучение и разработку основ создания новых магнитных материалов, демонстрирующих высокие значения МКЭ в интервале температур 120–280 К.

Наиболее полезными материалами тут могут быть ферро- или ферритмагнетики, функционирующие вблизи температуры Кюри (T_C) — перехода из магнитоупорядоченного в неупорядоченное состояние, поскольку именно в области фазового перехода наблюдается наибольший по величине магнитокалорический эффект. Существует и основное требование к магнитокалорическому материалу: при использовании его в конструкциях эффективных теплообменников в магнитных холодильных устройствах магнитокалорический материал должен демонстрировать большие величины изменения температуры и энтропии в достаточно широком диапазоне температур. Другими словами, магнитный или магнитоструктурный переход должен быть второго, а не первого рода, а магнитный гистерезис — отсутствовать. В противном случае, возможна структурная нестабильность и механическая усталость, что приведет к проблемам необратимости и недолговечности используемого материала. Соединения с магнитными фазовыми переходами второго рода не имеют гистерезиса и, как правило, демонстрируют широкие пики на температурной зависимости МКЭ.

При комнатной температуре основным функциональным материалом является гадолиний, который в настоящее время широко используется в прототипах магнитных холодильных устройств. Его магнитокалорический эффект ($\Delta T_{\text{ад}}$) равен 5 К при изменении магнитного поля $\mu_0 \Delta H = 2$ Тл

(т.е. $\Delta T_{\text{ад}}/\mu_0 \Delta H$ составляет 2.5 К/Тл). Еще несколько соединений, а именно FeRh [6], $\text{Gd}_5(\text{Ge}, \text{Si})_4$ [7], MnAs [8], $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ [9], а так же сплавы Гейслера [10] демонстрируют гигантский МКЭ вблизи комнатной температуры, однако для этих составов характерны магнитные фазовые переходы первого рода, что затрудняет их использование на практике.

В данной работе изучены и проанализированы магнитокалорические характеристики двух важнейших систем: соединений типа $(\text{R}, \text{R}')(\text{Co}, \text{T})_2$ со структурой фаз Лавеса, а также слоистых магнетиков с общей формулой $\text{R}(\text{Mn}, \text{T})\text{Si}$, с атомами замещения ($\text{T} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Al}$) и с атомами внедрения (водородом).

ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ДАННЫХ

Сплав TbCo_2 и четыре системы на его основе $\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$, $\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8-x}\text{Gd}_x\text{Co}_{1.9}\text{Al}_{0.1}$, $\text{Tb}_y(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-y}\text{Co}_2$, $\text{Tb}_y(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-y}\text{Co}_{1.75}\text{Al}_{0.25}$ были синтезированы в атмосфере гелия в дуговой электропечи с использованием нерасходуемого W электрода, циркониевого гетра и медного водоохлаждаемого пода. Исходные навески металлов помещались в камеру вакуумной дуговой электропечи на медный водоохлаждаемый поддон; камера герметизировалась и откачивалась вакуумным и диффузионным насосами до остаточного давления 0.1 МПа, после чего заполнялась гелием. Синтез соединений проводился прямым сплавлением и таким образом исключались побочные примесные эффекты. Каждый сплав был переплавлен трижды. Последующий отжиг при 800°C в течение одного месяца в запаянных вакуумированных кварцевых ампулах обеспечивал получение высококачественных образцов.

Сплав GdMnSi и две системы на его основе $\text{GdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ и $\text{GdMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ были получены дуговой плавкой в атмосфере чистого аргона. Чистота исходных компонентов не хуже 99.9%. Методика синтеза образцов подробно описана в работе [11].

Гидрирование двух составов GdFeSi и TbCo_2 проводилось прямой реакцией исходных образцов с газом H_2 высокой чистоты, полученным при разложении дигидрида титана TiH_2 . Для приготовления гидрида GdFeSi-H навеску 0.6 г помещали в металлическую реакционную камеру объемом около 6 см³ аппарата для синтеза типа Зиверта. Перед началом абсорбции водорода образец термически активировали в высоком вакууме 10^{-4} Торр при 250°C в течение 2 ч. После охлаждения образца до комнатной температуры в реакционную трубку вводили газообразный водород чистотой 5N под давлением 10 бар, затем об-

разец нагревали до 150°C и оставляли при этой температуре на 20 ч. После снижения температуры до комнатной образец оставляли под давлением водорода на следующие 2–3 дня для достижения равновесия и завершения реакции. Количество поглощенного водорода рассчитывали волюметрическим методом. Используемый метод позволил получить гидрид GdFeSiH_1 . Подробности и особенности процедуры гидрирования соединений TbCo_2 изложены в работе [12]. Точность определения концентрации водорода составляет 0.05 ат. Н/форм. ед. Были получены гидриды TbCo_2H_2 и $\text{TbCo}_2\text{H}_{2.4}$.

Все полученные исходные сплавы (до и после отжига), а также их гидриды были аттестованы с помощью рентгеноструктурного и микроструктурного анализа.

Магнитокалорический эффект был измерен на установке MagEq MMS 901. Данная установка предназначена для измерения прямым методом адиабатического изменения температуры ($\Delta T_{\text{ад}}$), вызванного изменением магнитного поля ($\mu_0 \Delta H$). Измерения проводились как в автоматическом, так и в ручном режимах. Величина внешнего магнитного поля могла изменяться от 0 до 1.8 Тл при установленной скорости изменения поля от 0.25 до 4.7 Тл/с и в интервале температур от 80 до 360 К. При этом точность определения изменения температуры составляла 0.05 К.

Намагниченность образцов измерялась с помощью стандартного оборудования PPMS-7. Изменение магнитной части энтропии вычислялось путем интегрирования полевых зависимостей намагниченности в соответствии с соотношением Максвелла:

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1)$$

Температура Кюри определялась термодинамическим методом Аррота–Белова.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [13], что температура Кюри соединений RCO_2 колеблется в достаточно широкой области от ~400 К (для соединения GdCo_2) до ~4 К (для соединения TmCo_2). Используя атомы замещения или внедрения можно осуществлять “настройку” температуры Кюри на заданные значения. Для выбранного нами температурного интервала (120–280 К) среди RCO_2 наибольший интерес представляют составы TbCo_2 ($T_C = 230$ К, магнитный фазовый переход II рода) и DyCo_2 ($T_C = 135$ К, магнитный фазовый переход I рода). Магнитокалорический эффект ($\Delta T_{\text{ад}}$) в TbCo_2 и

DyCo_2 равен ~ 2 и 4.5 К при изменении магнитного поля $\mu_0 H = 2$ Тл соответственно [1]. Если влияние атомов замещения на МКЭ для соединений TbCo_2 и DyCo_2 , а также для системы $(\text{Tb,Dy})\text{Co}_2$ достаточно хорошо изучено как экспериментально [14], так и теоретически [15], то влияния атомов внедрения, таких как водород, практически не исследовалось. Ранее в работе [16] были исследованы магнитные свойства гидридов $\text{TbCo}_2\text{-H}$ и $\text{DyCo}_2\text{-H}$. Обнаружено, что магнитный момент на атомах Co (μ_{Co}) и температура Кюри увеличиваются при малых содержаниях водорода (меньше, чем 1 ат. Н/форм. ед.), тогда как при больших содержаниях водорода (вплоть до ~ 4 ат. Н/форм. ед.) μ_{Co} и T_C существенно уменьшаются. МКЭ в гидриде $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Co}_2\text{H}_{0.5}$ с невысоким содержанием водорода на порядок величины меньше, чем в исходном соединении $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Co}_2$, хотя температура Кюри и возросла приблизительно на 10 градусов [12].

Введение водорода с точки зрения расширения решетки равносильно приложению отрицательного гидростатического давления. Изменение температуры Кюри в системах $\text{TbCo}_2\text{-H}$ и $\text{DyCo}_2\text{-H}$ с высоким содержанием водорода как функция изменения объема элементарной ячейки $\Delta V/V$ показаны на рис. 1. На этом же рисунке проведена линия (сплошная), построенная на основе известных литературных данных по сжимаемости образца TbCo_2 ($\kappa = 10^{-2}$ ГПа $^{-1}$ [17]), а также по влиянию гидростатического давления на его температуру Кюри ($dT_C/dP = -9$ К/ГПа [18]). Скорость изменения температуры Кюри с изменением объема элементарной ячейки определяется по формуле:

$$\frac{d \ln T_C}{dp} = - \left(\frac{\kappa}{T_C} \right) \frac{dT_C}{d \ln V}, \quad (2)$$

здесь $\kappa = \frac{-dV/V}{p}$. Расчеты показывают, что $\frac{dT_C}{dV/V}$ составляет 9 К при изменении объема элементарной ячейки на 1%. Из рис. 1 видно, что экспериментально определенное уменьшение T_C для составов TbCo_2H_2 и $\text{TbCo}_2\text{H}_{2.4}$ совпадает с рассчитанным (в пределах экспериментальной ошибки), в то время как для состава $\text{TbCo}_2\text{H}_{3.9}$ [16] наблюдается отклонение. Это означает, что кроме объемного эффекта в гидриде $\text{TbCo}_2\text{H}_{3.9}$ начинает проявляться электронный эффект [19, 20].

На рис. 2а представлена температурная зависимость магнитокалорического эффекта, а именно, изменение магнитной части энтропии ($-\Delta S$) для TbCo_2 и его гидрида $\text{TbCo}_2\text{H}_{2.4}$. Отметим, что расчеты величины МКЭ при изменении внешнего магнитного поля от 0 до 5 Тл выполнялись с ис-

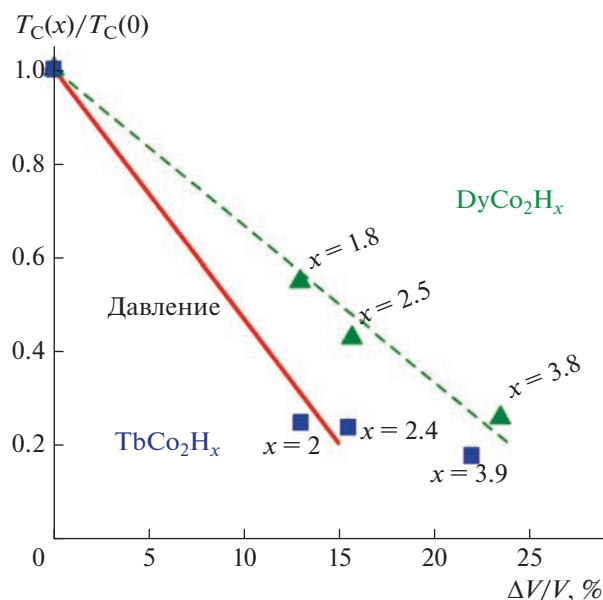


Рис. 1. Зависимость температуры Кюри от относительного увеличения объема элементарной ячейки $\Delta V/V$ для систем TbCo_2H_x и DyCo_2H_x [16] и ожидаемое изменение T_C (сплошная линия), определенное на основе данных по влиянию гидростатического давления на температуру Кюри соединения TbCo_2 [17, 18].

пользованием уравнения (1). Видно, что величина МКЭ в результате гидрирования снижается.

Проанализируем теперь результаты исследования зависимости величины МКЭ для $\text{Tb}_y\text{Dy}_{1-y}\text{Co}_2$ [14], $\text{TbCo}_{2-z}\text{Fe}_z$ [21] и TbCo_2H от их температур Кюри (см. рис. 2б). Сравнительный анализ показывает, что в соединении TbCo_2 замещение атомов тербия на атомы диспрозия способствуют резкому возрастанию МКЭ и уменьшению температуры Кюри. В то же самое время частичное замещение атомов кобальта на атомы железа, наоборот, приводит к увеличению T_C и снижению величины МКЭ. Данное явление связано с тем фактом, что тип магнитного фазового перехода в системе $\text{TbCo}_{2-z}\text{Fe}_z$ сохраняется, в то время как в системе $\text{Tb}_y\text{Dy}_{1-y}\text{Co}_2$, как уже отмечалось выше, тип перехода при увеличении содержания Dy меняется со второго на первый. Крайне важно с практической точки зрения, что при таких замещениях зависимость $-\Delta S(T_C)$ является монотонной.

Введение атомов водорода в кристаллическую решетку соединения TbCo_2 хотя и приводит к значительному (почти на 200 К) уменьшению T_C для концентраций водорода 2 и 2.4 ат./форм. ед., однако, как показано выше, величина МКЭ уменьшается (тип магнитного перехода при гидрировании соединения TbCo_2 не меняется).

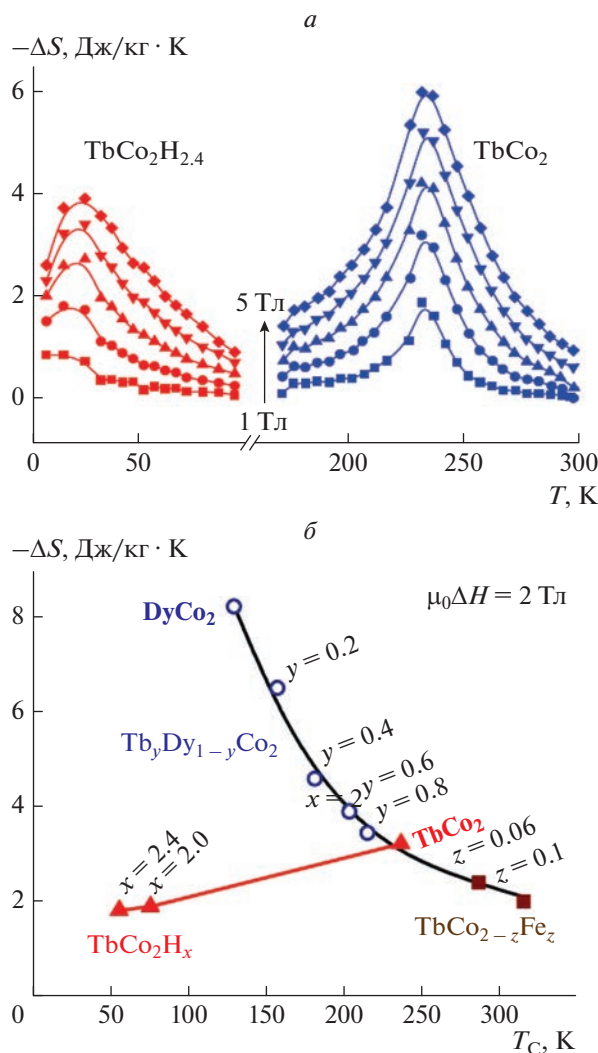


Рис. 2. Зависимость МКЭ от температуры для $TbCo_2$ и его гидроксида $TbCo_2H_{2.4}$ при изменении внешнего магнитного поля от 1 до 5 Тл (а). Зависимость МКЭ (измеренного во магнитном поле 2 Тл) от температуры Кюри составов $TbCo_2H_x$ ($x = 0, 2$ и 2.4), $Tb_yDy_{1-y}Co_2$ ($y = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) [14] и $TbCo_{2-z}Fe_z$ ($z = 0.06$ и 0.1) [21] (б).

Проанализируем далее представленные на рис. 3 результаты исследования зависимости величины МКЭ от температуры Кюри многокомпонентных систем $Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Gd_xCo_2$ и $Tb_y(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-y}Co_2$, а также для аналогичных систем, в которых атомы кобальта частично замещались атомами алюминия $Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Gd_xCo_{1.9}Al_{0.1}$ и $Tb_y(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-y}Co_{1.75}Al_{0.25}$ [22, 23]. Заметим, что все измерения МКЭ проводились прямым методом, а по оси ординат показана величина $\Delta T_{ал}/\mu_0\Delta H$, что позволяет проводить корректное сравнение экспериментальных данных не только между собой, но и с данными для эталонного образца Gd. Из рис. 3 видно, что в

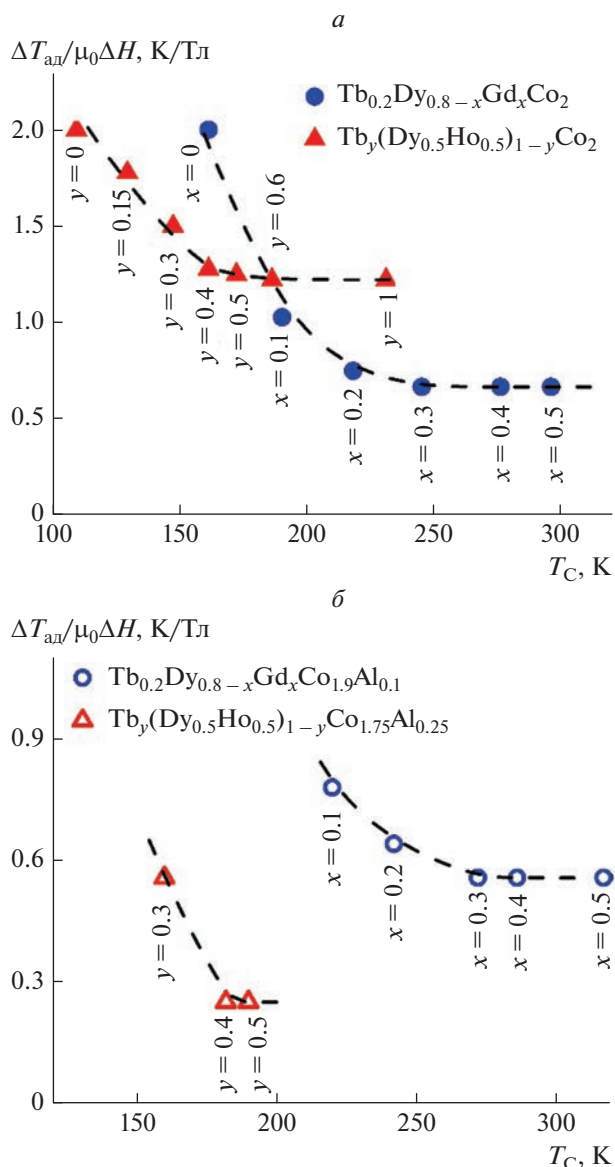


Рис. 3. Изменение величины $\Delta T_{ал}/\mu_0\Delta H$ в зависимости от значения T_C многокомпонентных систем $Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Gd_xCo_2$ (а), $Tb_y(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-y}Co_2$ (а), $Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Gd_xCo_{1.9}Al_{0.1}$ (б), $Tb_y(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-y}Co_{1.75}Al_{0.25}$ (б) [22].

соединении $TbCo_2$ сложные замещения как в подрешетке тербия, так и в подрешетке кобальта позволяют (при определенных концентрациях замещающих элементов) стабилизировать величину МКЭ на некотором уровне, что не характерно, например, для соединений $Tb_yDy_{1-y}Co_2$, рассмотренных выше. Наибольшие значения МКЭ наблюдаются при температурах ниже 200 К (в области, где тип магнитного фазового перехода меняется со второго на первый). Соединения $Tb_{0.2}Dy_{0.8}Co_2$ и $Dy_{0.5}Ho_{0.5}Co_2$ демонстрируют

практически одинаковые значения МКЭ ($\Delta T_{\text{ад}}/\mu_0\Delta H = 2$ К/Тл) при температурах 165 и 115 К соответственно. Однако это значение ниже, чем у Gd ($\Delta T_{\text{ад}}/\mu_0\Delta H = 2.5$ К/Тл). Тем не менее, подобные замещения позволяют скомпенсировать константы магнитокристаллической анизотропии в многокомпонентных составах типа $(\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Gd})(\text{Co}, \text{Al})_2$ и позволяют наблюдать в соединениях с фазовыми переходами второго рода стабильные тепловые эффекты в сравнительно слабых (до 2 Тл) магнитных полях.

На рис. 4 собраны результаты исследования изменения величины $\Delta T_{\text{ад}}/\mu_0\Delta H$ (полученной в адиабатических условиях) в зависимости от T_C для соединений GdMnSi , GdCoSi , GdFeSi и замещенных составов на их основе $\text{GdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ и $\text{GdMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}$, $\text{GdFe}_{1-z}\text{Co}_z\text{Si}$ [24]. Данные соединения являются слоистыми магнетиками: атомы гадолиния и 3d-металла находятся в изолированных слоях, разделенных слоями кремния. Магнитные свойства данной группы соединений крайне чувствительны к различным замещениям, поскольку последние оказывают сильное влияние как на межатомные расстояния, так и на электронную структуру данных соединений, приводя к изменению степени заполнения 3d-зоны на уровне Ферми и, следовательно, к изменению величины и знака обменных взаимодействий [25, 26].

Измерения МКЭ для всех указанных выше составов были выполнены прямым методом. Среди исследованных соединений самое высокое значение МКЭ $\Delta T_{\text{ад}}/\mu_0\Delta H = 1.2$ К/Тл было обнаружено у соединения GdFeSi при температуре Кюри равной ~ 125 К. Для составов с более высокими температурами Кюри магнитокалорический эффект стремительно падает: при введении Co осциллирующее обменное взаимодействие между слоями редкоземельного металла меняет знак, и для соединения GdCoSi характерен отрицательный обмен между атомами Gd, а введение Mn, с одной стороны, уменьшает заполнение 3d-зоны, приводя к увеличению магнитного момента в 3d-подсистеме, усилению обменных взаимодействий и резкому росту температуры магнитного упорядочения, но с другой стороны, отрицательные взаимодействия между тяжелым редкоземельным металлом Gd и 3d-подсистемой приводят к уменьшению результирующей намагниченности всего соединения, неизбежно снижая величину МКЭ. Следует также отметить, что для всех представленных систем $\text{GdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ и $\text{GdMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}$, $\text{GdFe}_{1-z}\text{Co}_z\text{Si}$, зависимости $\Delta T_{\text{ад}}(T_C)$ не являются монотонными, поскольку на величину МКЭ одновременно оказывает влияние несколько факторов.

В соединении GdFeSi магнитокалорический эффект, рассчитанный по формуле (1), при изме-

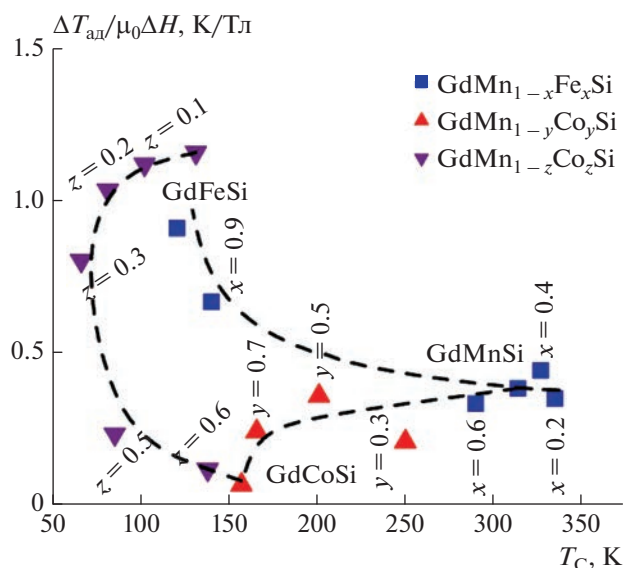


Рис. 4. Изменение величины $\Delta T_{\text{ад}}/\mu_0\Delta H$ в зависимости от значения T_C многокомпонентных систем $\text{GdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$, $\text{GdMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}$ и $\text{GdFe}_{1-z}\text{Co}_z\text{Si}$ [24].

нению внешнего магнитного поля $\mu_0\Delta H = 5$ Тл может достигать значений 10 Дж/кг · К [24]. Как уже отмечалось выше, нами был получен гидрид GdFeSiH_1 . Установлено, что у гидрида величина МКЭ увеличилась в два раза относительно величины МКЭ в исходном составе и составила 20 Дж/кг · К. Однако, как и в случае гидридов $\text{TbCo}_2\text{H}_{2-2.4}$ введение атомов водорода между атомами редкоземельного металла понизило температуру Кюри гидрида более, чем на 100 град: со 125 (у GdFeSi) до 20 К (у GdFeSiH_1), что может значительно расширить область применения подобных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены магнитные и магнитокалорические свойства соединений типа RCo_2 со структурой фаз Лавеса и слоистых магнетиков с общей формулой $\text{R}(\text{Mn}, \text{T})\text{Si}$ ($\text{T} = \text{Fe}, \text{Co}$), а также их гидридов. Установлены важные закономерности изменения температуры Кюри и магнитной части энтропии (или адиабатического изменения температуры) исследованных образцов в зависимости от состава. На примере большого количества соединений со стехиометрической пропорцией 1 : 2 и 1 : 1 : 1 было показано, что важным фактором, влияющим на величину МКЭ являются температура и тип магнитного фазового перехода. Установлено, что величина МКЭ может быть значительной для соединений типа RCo_2 с температурой Кюри $T_C < 200$ К, а для соединений типа RMnSi с $T_C < 150$ К.

Обнаружено, что в многокомпонентных соединениях типа $(R,R',R'')(Co,T)_2$ можно наблюдать явление стабилизации величины МКЭ (его независимость от состава). Так, для системы $Tb_y(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-y}Co_2$ высокие значения МКЭ $\Delta T_{ad}/\mu_0\Delta H = 1.25\text{--}1.35$ К/Тл наблюдаются для составов с температурами Кюри в интервале от 150 до 230 К. Такие соединения наиболее привлекательны для практического использования.

Влияние гидрирования на МКЭ в системах с разной стехиометрической пропорцией (1 : 2 и 1 : 1 : 1) может отличаться существенным образом. Показано, что величина МКЭ в гидридах $TbCo_2H_{2-2.4}$ падает (на 25–30%), в то время как в гидриде $GdFeSiH_1$, наоборот, возрастает в два раза по сравнению с исходным образцом. Общей тенденцией для исследованных гидридов является резкое уменьшение температуры Кюри, которое составляет приблизительно 100 градусов в расчете на 1 ат. Н/форм. ед.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-00773).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2003. 476 p.
2. Franco V., Blázquez J.S., Ipus J.J. et al. // Prog. Mater. Sci. 2018. V. 93. P. 112.
3. Kitanovski A., Tušek J., Tomc U. et al. Magnetocaloric energy conversion from theory to applications. Cham: Springer International Publishing, 2015. 456 p.
4. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д. // Физ. мет. и металловед. 2022. Т. 123. С. 344; Sokolovskiy V.V., Miroshkina O.N., Buchelnikov V.D. // Phys. Met. Metallogr. 2022. V. 123. P. 319.
5. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д., Марченков В.В. // Физ. мет. и металловед. 2022. Т. 123. С. 339; Sokolovskiy V.V., Miroshkina O.N., Buchelnikov V.D. et al. // Phys. Met. Metallogr. 2022. V. 123. P. 315.
6. Annaorazov M.P., Asatryan K.A., Myalikgulyev G. et al. // Cryogenics. 1992. V. 32. No. 10. P. 867.
7. Pecharsky V.K., Gschneidner Jr. K.A. // Adv. Mater. 2001. V. 13. No. 9. P. 683.
8. Govor G.A., Mitsiuk V.I., Nikitin S.A. et al. // J. Alloys Compounds. 2019. V. 801. P. 428.
9. Skokov K.P., Karpenkov A.Y., Karpenkov D.Y., Gutfleisch O. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. No. 17. Art. No. 17A945.
10. Aliev A., Batdalov A., Bosko S. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272. No. 3. P. 2040. Art. No. 17A933.
11. Nikitin S.A., Ivanova T.I., Tskhadadze I.A. // Acta Phys. Polon. A. 1997. 91. No. 2. P. 463.
12. Терешина И.С., Каминская Т.П., Чжан В.Б. и др. // ФТТ. 2019. Т. 61. № 7. С. 1229; Tereshina I.S., Kaminskaya T.P., Chzhan V.B. et al. // Phys. Solid State. 2019. V. 61. No. 7. P. 1169.
13. Gratz E., Markosyan A.S. // J. Phys. Cond. Matter. 2001. V. 13. No. 23. Art. No. R385.
14. Zhuang Y., Chen X., Zhok K. et al. // J. Rare Earths. 2008. V. 26. No. 5. P. 749.
15. De Oliveira N.A. // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. No. 14. Art. No. e150.
16. Мушников Н.В., Гавико В.С., Гото Т. // Физ. мет. и металловед. 2005. V. 100. P. 24; Mushnikov N.V., Gaviko V.S., Goto T. // Phys. Met. Metallogr. 2005. V. 100. No. 4. P. 338.
17. Brouha M., Buschow K.H.J. // J. Phys. F. 1973. V. 3. P. 2218.
18. Burzo E., Vlaic P., Kozlenko D.P. et al. // J. Alloys Compounds. 2013. V. 551. P. 702.
19. Tereshina E.A., Khmelevskiy S., Politova G. et al. // Sci. Reports. 2016. V. 6. Art. No. 22553.
20. Tereshina E.A., Yoshida H., Andreev A.V. et al. // J. Phys. Soc. Japan. 2007. V. 76. No. Suppl. A. P. 82.
21. Halder M., Yusuf S.M., Mukadam M.D., Shashikala K. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. Art. No. 174402.
22. Chzhan V.B., Tereshina I.S., Karpenkov A.Yu., Tereshina-Chitrova E.A. // Acta Mater. 2018. V. 154. P. 303.
23. Politova G.A., Pankratov N.Y., Vanina P.Y. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 470. P. 50.
24. Włodarczyk P., Hawelek L., Zackiewicz P. et al. // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 162. P. 273.
25. Ovchenkova I.A., Nikitin S.A., Tereshina I.S. et al. // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. No. 14.
26. Nikitin S.A., Tskhadadze I.A., Morozkin A.V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 196. No. 197. P. 632.

Materials based on RCo_2 and $RMnSi$ for solid-state magnetic cooling

I. S. Tereshina^{a,*}, I. A. Ovchenkova^a, G. A. Politova^b, N. Yu. Pankratov^a

^a Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

^b Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia

*e-mail: tereshina@physics.msu.ru

The aim of the work was to create highly efficient materials for solid-state magnetic cooling at temperatures below room temperature (120–280 K). For this, new $(R,R')(Co,T)_2$ and $R(Mn,T)Si$ ($T = Fe, Co, Al$) compounds with a noticeable magnetocaloric effect (MCE) in the Curie temperature region were investigated. The main regularities of the behavior of the MCE depending on the composition are revealed.

УДК 538.955:621.377.624.6:004.942

ДИНАМИКА ВЕКТОРА НАМАГНИЧЕННОСТИ СВОБОДНОГО СЛОЯ СПИНОВОГО ВЕНТИЛЯ С ПЛАНАРНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ ПРОИЗВОЛЬНОГО НАПРАВЛЕНИЯ

© 2023 г. Ю. А. Юсипова¹ *, В. А. Скиданов¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт проблем проектирования в микроэлектронике Российской академии наук”, Москва, Россия

*E-mail: linda_nike@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Выполнено моделирование динамики вектора намагниченности активного слоя спин-вентильной структуры с планарной анизотропией слоев в магнитном поле произвольного направления. Проведенный бифуркационный анализ динамической системы позволил определить условия смены типа особых точек системы и классифицировать динамику намагниченности по типам.

DOI: 10.31857/S0367676522700636, EDN: HGBKQN

ВВЕДЕНИЕ

В 1988 году был обнаружен эффект гигантского магнетосопротивления (ГМС), суть которого состоит в изменении электрического сопротивления тонких многослойных магнитных сверхрешеток (спин-вентильные структуры) под воздействием магнитного поля. Внедрение эффекта ГМС в технологию считывающих головок накопителей на магнитных жестких дисках (HMDD) привело к росту плотности записи до 4 Тбит/дюйм², уменьшению размеров HMDD до 0.85 дюймов в диаметре и увеличению емкости жестких дисков до 40 Тбайт [1]. Исследования переключения спин-вентильных структур с помощью спин-поляризованного тока Дж. Слончевским [2] открыли путь для разработки магниторезистивной памяти с произвольным доступом (MRAM) [3, 4]. В этом случае спиновые вентили используются в качестве ячейки памяти, а не считывающего элемента как в HMDD [1]. Разработки в области спинтроники и наномagnetизма оказывают огромное влияние на технику устройств хранения, чтения и записи информации. В частности, было показано, что спиновые вентили могут быть интегрированы в блоки, которые реализуют как булеву, так и небулеву логику [5].

Совместное влияние спин-поляризованного тока и магнитного поля на спин-вентильные структуры могут индуцировать автоколебания электрического сопротивления. Этот процесс яв-

ляется фундаментальным в спин-вентильных нано-осцилляторах (STNO), где изменение сопротивления преобразуется в колебания напряжения в гигагерцовом диапазоне [6, 7]. Биосенсоры на основе спиновых вентилях перспективны для использования в биомедицине в качестве молекулярно-диагностических экспресс-тестов различных заболеваний [1].

Малые размеры, совместимость с КМОП-технологией, хорошая масштабируемость и разнообразие режимов работы позволяют спиновым вентилям стать универсальными компонентами современной микроэлектроники.

Теоретическому анализу эффекта переключения и осцилляций спин-вентильных структур посвящено множество работ, например [2, 6–15]. При этом рассматривались различные конфигурации магнитных сверхрешеток, такие как пяти-слойная магнитная сверхрешетка [2], туннельный магнитный переход [6–8, 12], классический спиновый вентиль с различными конфигурациями анизотропии ферромагнитных слоев [9–15], а также параллельные или перпендикулярные оси анизотропии направления магнитного поля [13–15]. В работе [15] рассмотрена динамика намагниченности свободного слоя спин-вентильной структуры с перпендикулярной анизотропией слоев в магнитном поле произвольного направления и найдено множество режимов его работы, являющихся базовыми для различных применений в микроэлектрон-

ных устройствах. Однако, динамические режимы работы спинового вентиля с планарной анизотропией слоев в магнитном поле, направление которого не параллельно или перпендикулярно оси анизотропии ранее не рассматривались.

Основной задачей данной статьи является исследование динамики намагниченности подобной структуры с планарной анизотропией слоев управляемой передачей спинового вращательного момента и магнитными полями различной конфигурации с целью нахождения новых режимов работы, которые могут представлять практический интерес.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим магнитную трехслойную сверхрешетку FM1/NM/FM2, состоящую из двух кобальтовых слоев (закрепленного FM1 и свободного FM2) и медной немагнитной прослойки NM, близкую к структурам, рассмотренным в работах [3, 9–15]. Поперечное сечение вентиля представляет собой квадрат со стороной $d_0 = 11$ нм [4]. Оси OX и OY системы декартовых координат, связанных со структурой, ориентированы вдоль сторон квадрата, ось OZ перпендикулярна плоскости слоев. Ось легкого намагничивания ферромагнитных слоев параллельна OX . Толщина ферромагнитного слоя FM1 $d_{FM1} = 5$ нм, толщина свободного слоя d_{FM2} в расчетах принята равной 2 нм, а толщина медной немагнитной прослойки $d_{NM} = 1.2$ нм. Вектор намагниченности закрепленного слоя $\vec{M}_1$ фиксирован и направлен вдоль оси OX . Вектор намагниченности свободного слоя $\vec{M}_2$ может изменять свое направление, M_x, M_y, M_z — его проекции на соответствующие оси OX, OY, OZ . Электрический ток плотностью J пропуска-

ется перпендикулярно плоскости слоев противоположно оси OZ . Структура помещена во внешнее магнитное поле $\vec{H}$, вектор которого составляет углы φ и θ соответственно с осями OX и OZ .

Теоретическая модель явления, которое лежит в основе работы спинового вентиля, базируется на фундаментальном уравнении Ландау–Лифшица–Гильберта (1), описывающем динамику вектора $\vec{M}_2$

$$\frac{d\vec{M}_2}{dt} = -\gamma\mu_0[\vec{M}_2 \cdot \vec{H}_{\text{эф}}] + \frac{\alpha}{M_s} \left[\vec{M}_2 \cdot \frac{d\vec{M}_2}{dt} \right], \quad (1)$$

здесь γ — гиромагнитное отношение, α — коэффициент диссипации, M_s — намагниченность насыщения. Магнитное поле обменного взаимодействия будем считать пренебрежимо малым в силу малых размеров структуры (приближение однородного намагничивания), поскольку выражение для него содержит пространственные производные вектора намагниченности. Таким образом, эффективное поле $\vec{H}_{\text{эф}}$ включает поле магнитной анизотропии $2M_x K / (\mu_0 M_s^3)$, направленное вдоль оси OX , где K — константа анизотропии; поле размагничивания, направленное вдоль оси OZ , равно M_z ; внешнее магнитное поле $\vec{H}$; вклад, обусловленный спин-поляризованным током, согласно [2], имеет вид $Gj[(\vec{M}_1/M_s) \cdot \vec{M}_2]$, где $j = Jh / (ed_{FM2}\mu_0 M_s^2)$, а токовый коэффициент равен $G = c/(b + M_x/M_s)$, где $c = 4P^{3/2}/(1 + P)^3$, $b = 3 - 4c$, P — коэффициент токовой поляризации.

После некоторых алгебраических преобразований и нормировки переменных $\vec{h} = \vec{H}/M_s$, $\vec{m} = \vec{M}_2/M_s$, $\tau = \gamma\mu_0 M_s/(1 + \alpha^2)$, $k = 2K/(\mu_0 M_s^2)$, система (1) может быть преобразована в координатную форму (2)

$$\begin{aligned} dm_x/d\tau &= R(m_x, m_y, m_z) = m_y m_z - \alpha(km_x^3 - km_x - m_x m_z^2) - \\ &- Gj(m_y^2 + m_z^2) + h(vm_z - wm_y) + \alpha h(u - um_x^2 - vm_x m_y - wm_x m_z), \\ dm_y/d\tau &= Q(m_x, m_y, m_z) = -km_x m_z - m_x m_z - \alpha(km_x^2 m_y - m_y m_z^2) - \\ &- Gj(\alpha m_z - m_x m_y) + h(wm_x - um_z) + \alpha h(v - vm_y^2 - um_x m_y - wm_y m_z), \\ dm_z/d\tau &= S(m_x, m_y, m_z) = km_x m_y + \alpha(m_z^3 - m_z - km_x^2 m_z) + \\ &+ Gj(\alpha m_y - m_x m_z) + h(um_y - vm_x) + \alpha h(w - wm_z^2 - um_x m_z - vm_y m_z), \end{aligned}$$

где m_x, m_y, m_z — проекции вектора $\vec{m}$ на соответствующие оси OX, OY, OZ ; $u = \sin\theta\cos\varphi$, $v = \sin\theta\sin\varphi$, $w = \cos\theta$. При расчетах использова-

лись следующие магнитные параметры кобальта: $\mu_0 M_s = 1.76$ Тл, $P = 0.35$, $\alpha = 0.02$, $K = 530$ кДж · м⁻³ [3, 13–15].

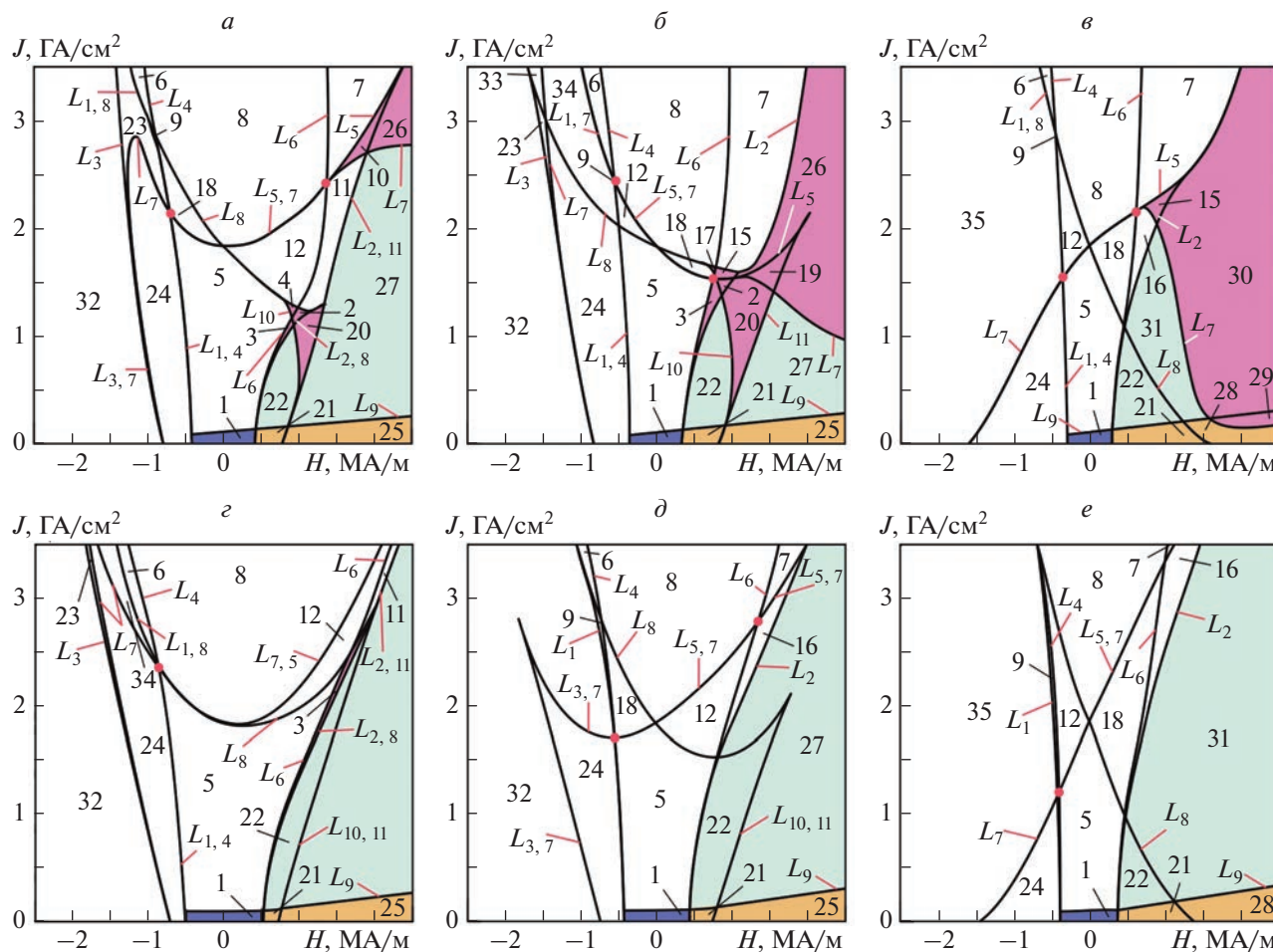


Рис. 1. Бифуркационные диаграммы для спинового вентиля на основе кобальта: $\varphi = \pi/4$, $\theta = \pi/4$ (а); $\varphi = \pi/4$, $\theta = \pi/3$ (б); $\varphi = \pi/4$, $\theta = \pi/2$ (в); $\varphi = 5\pi/12$, $\theta = \pi/4$ (г); $\varphi = 5\pi/12$, $\theta = \pi/3$ (д); $\varphi = 5\pi/12$, $\theta = \pi/2$ (е).

БИФУРКАЦИОННЫЕ ДИАГРАММЫ

Важной характеристикой динамических систем дифференциальных уравнений являются их особые точки. Определение количества, координат и типов особых точек позволяет провести классификацию динамики вектора $\vec{M}_2$ и выделить наиболее интересные ее типы.

Для определения координат особых точек вектора $\vec{M}_2$ левые части уравнений системы (2) должны быть приравнены нулю. Полученная система алгебраических уравнений должна быть разрешена относительно переменных m_x , m_y , m_z . Тип особой точки определяется собственными числами матрицы линеаризации системы (2) в окрестности особой точки. Так как фазовое пространство исследуемой системы представляет собой сферическую поверхность, то классификация особых точек в данном случае совпадает с классификацией положений равновесия на плоскости, и для определения типа особой точки достаточно двух собственных чисел [13–15].

При $H = 0$ и $J = 0$ система (2) имеет шесть особых точек (точек равновесия) на поверхности единичной сферы, а именно: $T_{1,2}(\pm 1, 0, 0)$ типа устойчивый фокус (УФ), $T_{3,4}(0, 0, \pm 1)$ типа неустойчивый фокус (НФ) и седла (С) – $T_{5,6}(0, \pm 1, 0)$, что совпадает с данными, полученными в работах [3, 13–15]. При приложении магнитного поля и тока особые точки T_{1-6} изменяют свои координаты и типы.

На рис. 1 изображены бифуркационные диаграммы для спинового вентиля на основе кобальта в магнитных полях различных направлений, рассчитанные в программной среде MATLAB. Линия L_1 ограничивает области существования точки T_1 (обл. 1–22, 25–31). Положение равновесия T_2 существует в областях 1–18, 23, 24, 32–35, расположенных левее линии L_2 . Линия L_3 ограничивает области существования точек T_4 и T_5 (обл. 1–5, 9–27, 33–35). До пересечения с линией L_8 линия L_4 ограничивает области существования положения равновесия T_4 (обл. 1–5, 9–12, 19–27,

31, 33, 34), а после пересечения — отделяет области 6, 9, 13, 14, где точка T_1 имеет тип неустойчивый узел (НУ), от областей 2–5, 7, 8, 10–12, 15–20, 22, 26, 27, 30, 31, где T_1 — НФ. Линия бифуркации L_5 , исходящая из точки пересечения L_7 и L_4 , также ограничивает области существования точки T_4 . До пересечения с линией L_4 линия L_8 ограничивает области существования особых точек T_3 и T_5 (обл. 1–5, 13–18, 23, 24), а после пересечения — отделяет область 35, где существует положение T_5 . Области существования особой точки T_6 располагаются между линиями L_5 и L_{11} (обл. 1–5, 9–12, 19–22, 28).

В областях 2, 3, 7, 10, 11, 15, 16, расположенных левее линии L_6 положение равновесия T_2 становится устойчивым узлом (УУ), а правее линии L_6 имеет тип УФ (обл. 1, 4–6, 8, 9, 12–14, 17, 18, 23, 24, 32–35). До пересечения с линией L_6 линия L_7 ограничивает область 23, где особая точка T_4 принимает тип НУ, а после пересечения — отделяет области 10, 19, 26, где точка T_4 становится устойчивой и имеет тип УФ. В областях 1–5, 9, 11, 12, 20–22, 24, 25, 27, 34 расположенных ниже линии L_7 точка T_4 имеет тип НФ. Линия L_9 является линией устойчивости точки T_1 , ниже нее лежат области 1, 21, 25, 28 и 29, где точка T_1 принимает тип УФ. Линия L_{10} является линией устойчивости точки T_3 , в областях 2, 4, 15, 17, 19, 20, 29, 30, расположенных правее L_{10} , где точка T_3 принимает тип УФ.

ДИНАМИКА ВЕКТОРА НАМАГНИЧЕННОСТИ

На рис. 2–4 показаны некоторые типы динамики вектора $\vec{M}_2$, наблюдаемые в магнитных полях произвольного направления при положительном направлении тока.

На рис. 2 показаны режимы переключения спинного вентиля с единственным исходом. Этот тип динамики наблюдается, когда все особые точки, кроме одной, неустойчивы. В областях 21, 25, 28 (на рис. 1 закрашены желтым цветом), где точка T_1 устойчива, наблюдается тип динамики “переключение в точку T_1 ” ($1S_1$), показанный на рис. 2а, или переключение спинного вентиля в параллельное состояние. В данном случае, годограф $\vec{M}_2$ рассчитан при следующих параметрах: $\varphi = \pi/4$, $\theta = \pi/2$, $H = 1.12 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$, $J = 74.8 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

На рис. 2б представлена динамика вектора $\vec{M}_2$ для переключения спинного вентиля в антипараллельное состояние ($1S_2$), рассчитанная при $\varphi = \pi/4$, $\theta = \pi/2$, $H = -0.28 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$, $J = 0.22 \text{ GA} \cdot \text{cm}^{-2}$. В данном случае единственной устойчивой точкой является T_2 (не закрашенные

области 3, 5–9, 11–14, 16, 18, 23, 24, 32–35). Типы динамики $1S_1$ и $1S_2$ являются базовыми для работы считывающих головок HMDD и ячеек памяти MRAM [3, 4].

На рис. 2в изображен годограф, соответствующий переключению вектора $\vec{M}_2$ в положение равновесия T_3 ($1S_3$), рассчитанный для $\varphi = \pi/4$, $\theta = \pi/2$, $H = 1.26 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$, $J = 2.09 \text{ GA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Данный тип динамики наблюдается в областях 20 и 30, окрашенных в розовый цвет, где точка T_3 имеет тип УФ.

В случае, когда единственным устойчивым положением равновесия является T_4 (закрашенная розовым цветом область 26), наблюдается тип динамики с переключением в эту точку ($1S_4$), представленный на рис. 2г. В данном случае, годографы вектора $\vec{M}_2$ рассчитаны при следующих параметрах: $\varphi = 0$, $\theta = 5\pi/12$, $H = 1.26 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$, $J = 0.90 \text{ GA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Режимы переключения спинного вентиля с двумя вероятными исходами представлены на рис. 3. Такой тип динамики наблюдается, если у вектора $\vec{M}_2$ при данных параметрах существует четыре или шесть положений равновесия, два из которых являются устойчивыми.

На рис. 3а показана динамика вектора намагниченности с переключениями в точки T_1 и T_2 ($2S_{1,2}$), рассчитанная при $\varphi = \pi/2$, $\theta = 5\pi/12$, $H = 75.2 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$, $J = 42.0 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Такой тип динамики наблюдается в области под номером 1 (фиолетовый цвет на рис. 1) и является основным для работы элементов вероятностной спиновой логики [1, 5, 13, 15]. Стоит отметить, что этот тип динамики встречается при любом направлении магнитного поля.

В областях 2, 4, 15 и 17 (розовый цвет на рис. 1), где устойчивыми положениями равновесия являются T_2 и T_3 , наблюдается динамика вектора намагниченности $\vec{M}_2$ с вероятным переключением в эти точки ($2S_{2,3}$), изображенная на рис. 3б ($\varphi = \pi/4$, $\theta = \pi/3$, $H = 0.87 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$, $J = 1.48 \text{ GA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

На рис. 3в изображены годографы, соответствующие переключению вектора $\vec{M}_2$ с двумя вероятными исходами T_2 и T_4 ($2S_{2,4}$), рассчитанные для $\varphi = 0$, $\theta = 5\pi/12$, $H = 0.85 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$, $J = 1.12 \text{ GA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Данный тип динамики наблюдается в закрашенной в розовый цвет области 10, где точка T_2 и T_4 имеют типы УУ и УФ, соответственно.

В случае, когда устойчивы положения равновесия T_3 и T_4 (обл. 19, розовый цвет на рис. 1), наблюдается тип динамики с вероятным переключением в эти точки ($2S_{3,4}$), представленный на рис. 3г. В данном случае, годографы вектора $\vec{M}_2$ рассчитаны при следующих параметрах: $\varphi = \pi/4$, $\theta = \pi/3$, $H = 1.40 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$, $J = 1.61 \text{ GA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

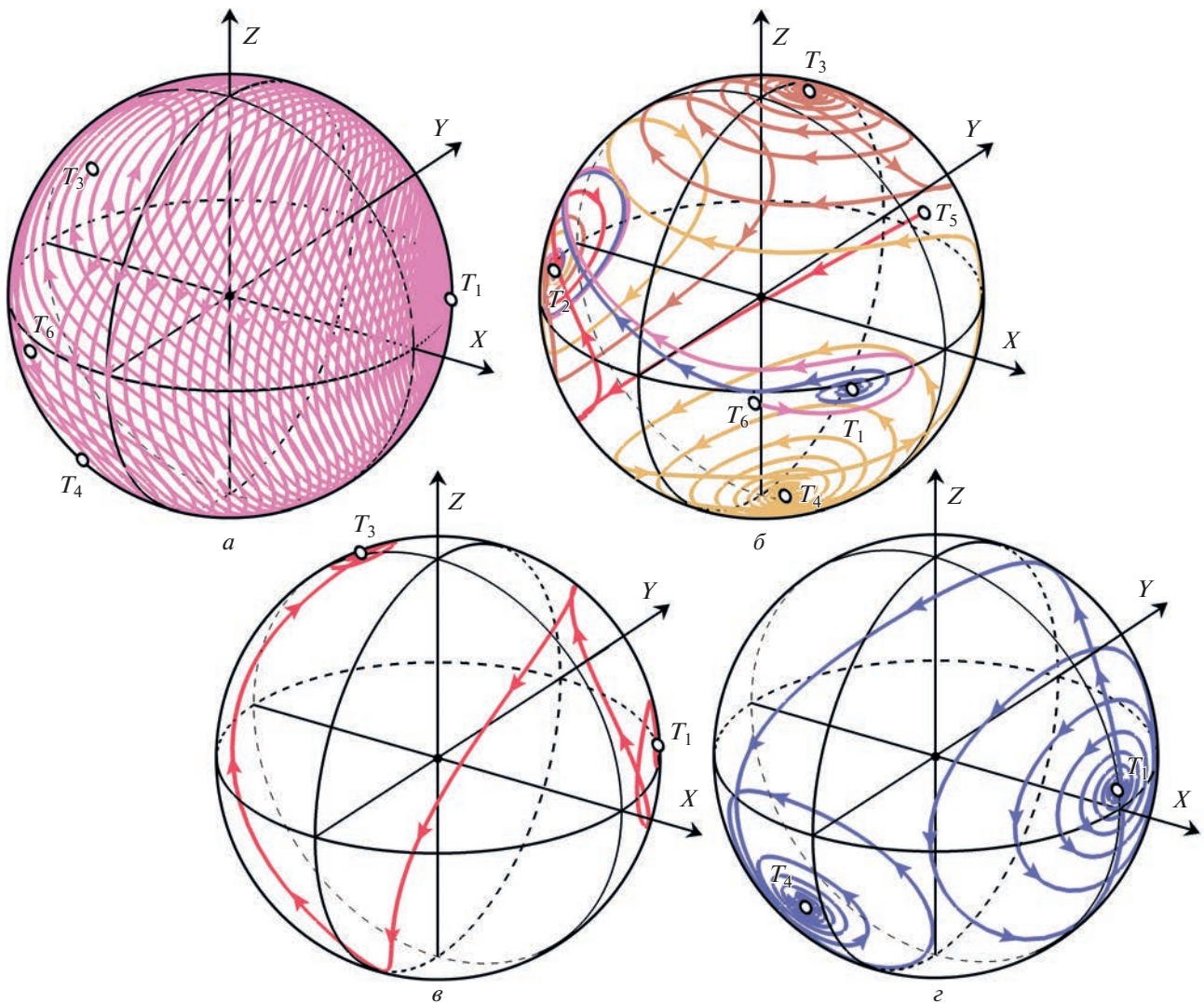


Рис. 2. Переключение спинного вентиля с одним вероятным исходом: переключение в точку T_1 ($1S_1$) (а); переключение в точку T_2 ($1S_2$) (б); переключение в точку T_3 ($1S_3$) (в); переключение в точку T_4 ($1S_4$) (г).

Основным типом динамики спинного вентиля как STNO, является устойчивая прецессия вектора намагниченности $\vec{M}_2$, приводящая к периодическому изменению сопротивления спинного вентиля, что, в свою очередь, приводит к периодическому изменению выходного сигнала. Такой тип динамики возможен в областях 22, 27 и 31 (светло-зеленый цвет на рис. 1), где положения равновесия потеряли устойчивость, что, согласно теореме Аденова–Хопфа, приводит к рождению устойчивых предельных циклов вокруг них. Предельный цикл — это еще одно стационарное состояние системы, наряду с особой точкой, которое представляет собой замкнутую периодическую траекторию.

В магнитных полях, направление которых перпендикулярно оси анизотропии (при $\varphi = \pi/2$,

$\theta = \pi/2$ или $\theta = 0$), вольт-секундные характеристики (ВСХ) прецессионных мод спинного вентиля по своему виду близки к синусоидальным [13]. В то время как в магнитных полях, параллельных оси анизотропии ($\varphi = 0$, $\theta = \pi/2$), спинный вентиль в режиме работы с предельными циклами выдает ВСХ близкие к пилообразным [13]. Методика расчета ВСХ подробно изложена в работах [3, 13, 15].

На рис. 4а и 4в показано два типа динамики вектора $\vec{M}_2$ с устойчивыми предельными циклами (LC) с двумя отличными от вышеперечисленных видами ВСХ (рис. 4б и 4г).

На рис. 4а представлен случай, когда особая точка T_1 отделена от остальных устойчивым предельным циклом, при этом ВСХ в данном случае

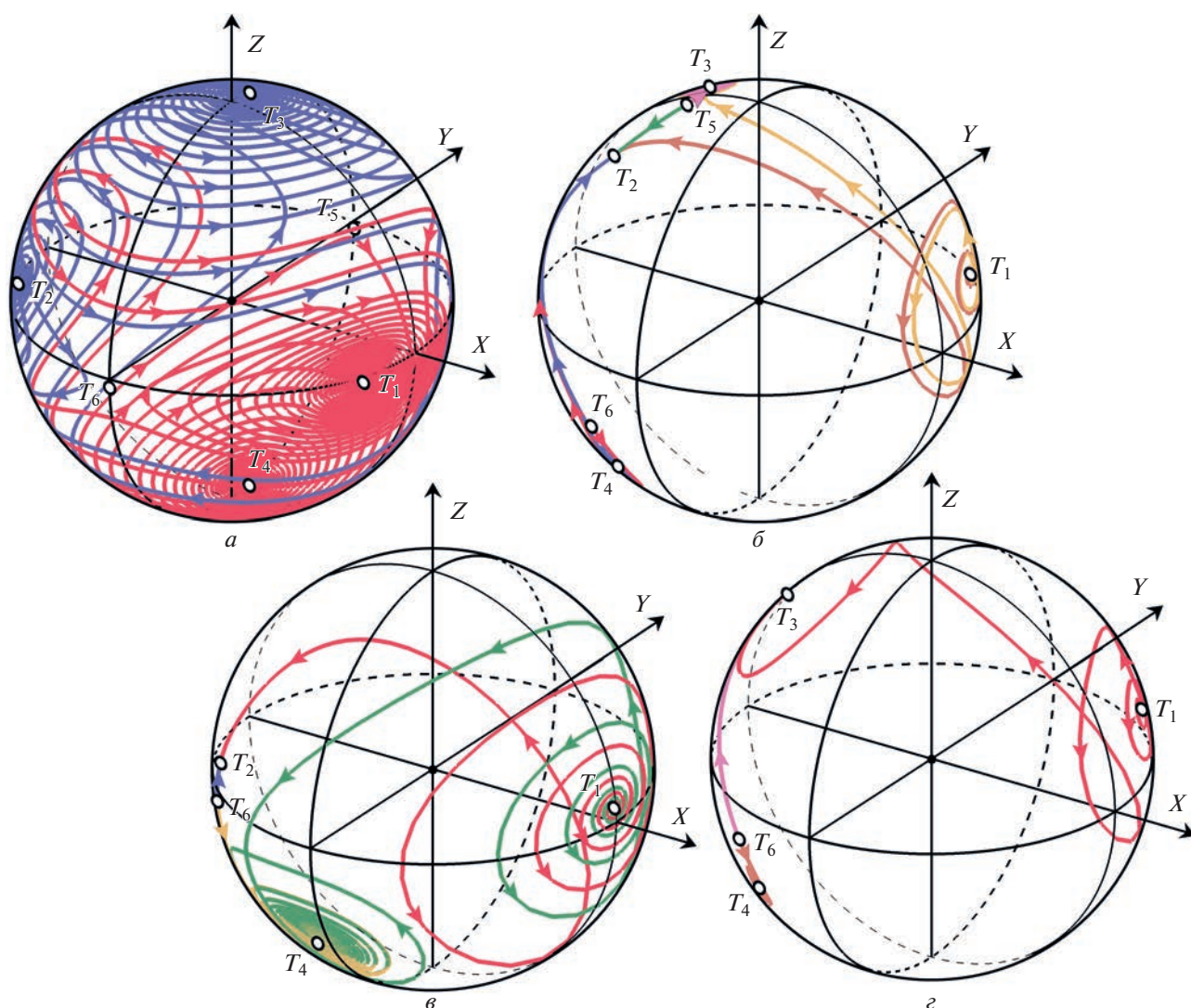


Рис. 3. Переключение вектора намагниченности с двумя вероятными исходами: переключение в точку T_1 или T_2 ($2S_{1,2}$) (а); переключение в точку T_2 или T_3 ($2S_{2,3}$) (б); переключение в точку T_2 или T_4 ($2S_{2,3}$) (в); переключение в точку T_3 или T_4 ($2S_{3,4}$) (г).

будет пилообразной (рис. 4б). Такой тип ВСХ наблюдается при малых полях ($h \leq k$) в области 22. В случае, если точка T_3 остается единственной по одну сторону от предельного цикла (рис. 4в), тогда ВСХ близка к синусоидальной с признаками начала процесса удвоения частоты (рис. 4г). Этот тип ВСХ характерен для больших полей ($h > k$) в области 22. Прецессионные моды, изображенные на рис. 4, возникают из-за того, что предельные циклы, по которым движется конец вектора $\vec{M}_2$, не симметричны относительно оси вращения. В областях 27 и 31, где существуют только две особые точки, возникающие предельные циклы симметричны относительно оси вращения, поэтому наблюдаются ВСХ близкие к синусоидальным.

В области 29 существует всего две особые точки T_1 и T_3 , которые имеют тип УФ, вокруг которых образуется неустойчивый предельный цикл (ULC). Аналогично неустойчивым предельным циклам, такие стационарные траектории рождаются вокруг особых точек, приобретающих устойчивость.

Соответствие между номерами областей бифуркационной диаграммы, изображенной на рис. 1, типами особых точек, существующих в них, и типами динамики вектора намагниченности свободного слоя спинного вентиля, наблюдаемых в этих областях представлено в табл. 1. На рис. 1 закрашены области с основными типами динамики, как то, переключение и прецессия намагниченности.

Таблица 1. Соответствие между номерами областей на рис. 1, типами особых точек и типами динамики в них

Обл. рис. 1.	Тип особых точек						Тип динамики
	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6	
1	УФ	УФ	НФ	НФ	С	С	$2S_{1,2}$
2	НФ	УУ	УФ	НФ	С	С	$2S_{2,3}$
3	НФ	УУ	НФ	НФ	С	С	$1S_2$
4	НФ	УФ	УФ	НФ	С	С	$2S_{2,3}$
5	НФ	УФ	НФ	НФ	С	С	$1S_2$
6	НУ	УФ	—	—	—	—	$1S_2$
7	НФ	УУ	—	—	—	—	$1S_2$
8	НФ	УФ	—	—	—	—	$1S_2$
9	НУ	УФ	—	НФ	—	С	$1S_2$
10	НФ	УУ	—	УФ	—	С	$2S_{2,4}$
11	НФ	УУ	—	НФ	—	С	$1S_2$
12	НФ	УФ	—	НФ	—	С	$1S_2$
13	НУ	УФ	НУ	—	С	—	$1S_2$
14	НУ	УФ	НФ	—	С	—	$1S_2$
15	НФ	УУ	УФ	—	С	—	$2S_{2,3}$
16	НФ	УУ	НФ	—	С	—	$1S_2$
17	НФ	УФ	УФ	—	С	—	$2S_{2,3}$
18	НФ	УФ	НФ	—	С	—	$1S_2$
19	НФ	—	УФ	УФ	—	С	$2S_{3,4}$
20	НФ	—	УФ	НФ	—	С	$1S_3$
21	УФ	—	НФ	НФ	—	С	$1S_1$
22	НФ	—	НФ	НФ	—	С	LC
23	—	УФ	НФ	НУ	С	—	$1S_2$
24	—	УФ	НФ	НФ	С	—	$1S_2$
25	УФ	—	—	НФ	—	—	$1S_1$
26	НФ	—	—	УФ	—	—	$1S_4$
27	НФ	—	—	НФ	—	—	LC
28	УФ	—	—	—	—	НФ	$1S_1$
29	УФ	—	УФ	—	—	—	ULC
30	НФ	—	УФ	—	—	—	$1S_3$
31	НФ	—	НФ	—	—	—	LC
32	—	УФ	НФ	—	—	—	$1S_2$
33	—	УФ	—	НУ	—	—	$1S_2$
34	—	УФ	—	НФ	—	—	$1S_2$
35	—	УФ	—	—	НФ	—	$1S_2$

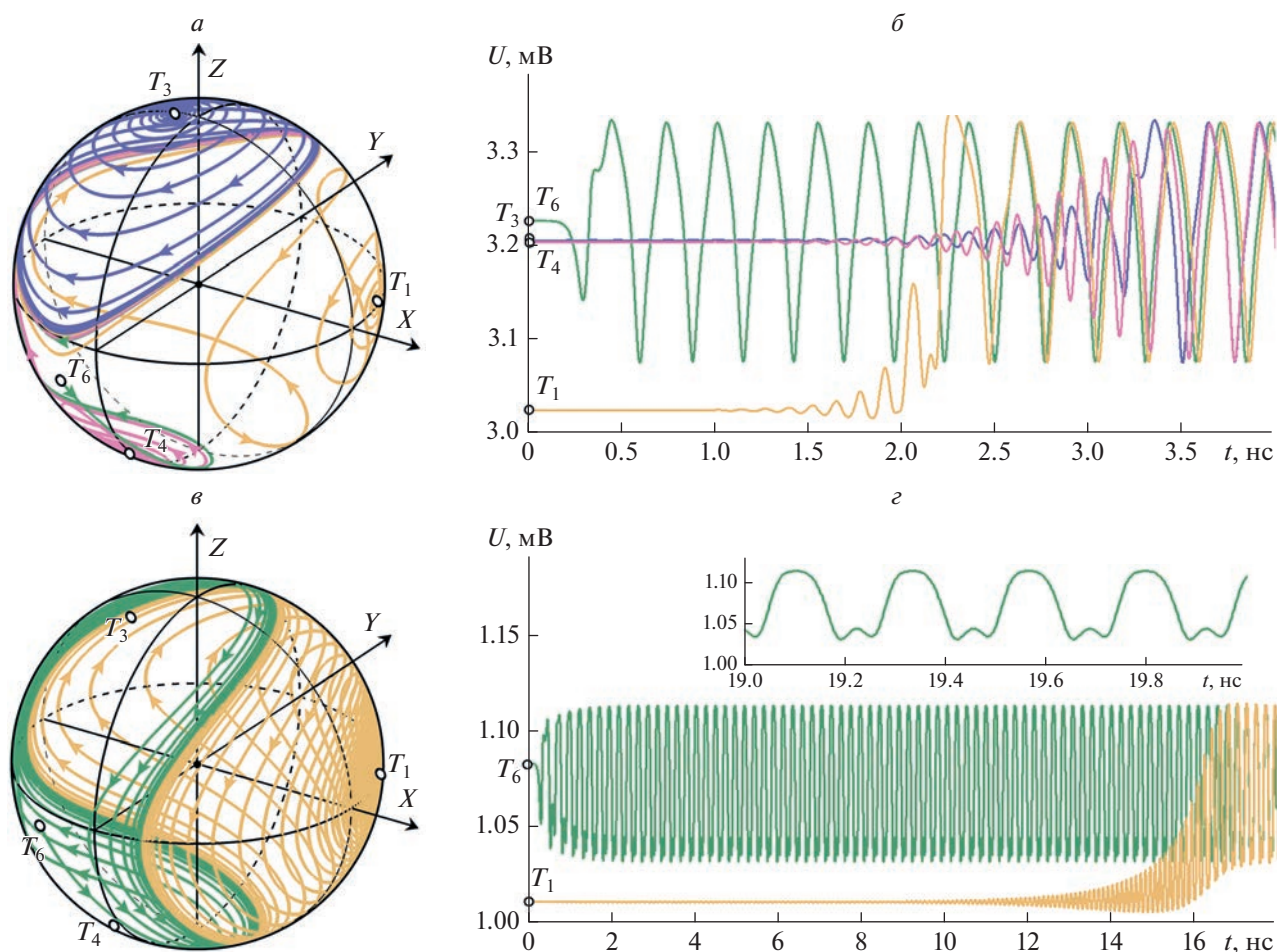


Рис. 4. Динамика вектора намагниченности свободного слоя спинового вентиля с предельными циклами: динамика типа LC (а) и BCX (б) при $\varphi = \pi/4$, $\theta = \pi/2$, $H = 75.2 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$, $J = 0.67 \text{ ГА} \cdot \text{см}^{-2}$; динамика типа LC (в) и BCX (г) при $\varphi = \pi/4$, $\theta = \pi/2$, $H = 0.70 \text{ МА} \cdot \text{м}^{-1}$, $J = 0.22 \text{ ГА} \cdot \text{см}^{-2}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модель, описывающая работу трехслойной спин-вентильной структуры в магнитном поле произвольного направления. Проведен бифуркационный анализ системы уравнений, описывающей динамику вектора намагниченности, который позволил выявить особенности процессов переключения и прецессии вектора намагниченности. Выделено четыре типа переключения вектора намагниченности с двумя вероятными исходами ($2S_{1,2}$, $2S_{2,3}$, $2S_{2,4}$, $2S_{3,4}$) и четыре типа переключения в единственное устойчивое положение равновесия ($1S_1$, $1S_2$, $1S_3$, $1S_4$). Выявлено несколько прецессионных мод (LC) с тремя различными видами BCX — пилообразной, синусоидальной и синусоидальной с признаками начала процесса удвоения частоты, и определены условия их наблюдения.

Режим работы спинового вентиля с двумя вероятными исходами $2S_{2,3}$, $2S_{2,4}$, $2S_{3,4}$ еще не нашли свое применение в микроэлектронике, но могут представлять практический интерес для разработок в сфере вероятностной спиновой логики. Переключение спинового вентиля в антипараллельное ($1S_2$) или параллельное состояние ($1S_3$) являются базовыми в работе устройств памяти, так как положения равновесия T_1 и T_2 являются стационарными при нулевых токе и поле и позволяют сохранять информацию. В то же время, режимы работы $1S_3$ и $1S_4$ могут быть использованы в работе спин-вентильных биосенсоров, где переключение производится с помощью магнитного поля наночастиц. Прецессионные моды с различными несинусоидальными BCX могут быть использованы для создания многофункциональных генераторов сигналов специальной формы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iusipova Iu.A., Popov A.I.* // Semiconductors. 2021. V. 13. P. 1008.
2. *Slonczewski J.C.* // J. Magn. Magn. Mater. 1995. V. 159. Art. No. L1.
3. *Iusipova Iu.A.* // Probl. Persp. Micro Nanoelectr. Syst. Develop. 2020. No. 2. P. 110.
4. *Nowak J.J., Robertazzi R.P., Sun J.Z. et al.* // IEEE Magn. Lett. 2016. V. 7. Art. No. 3102604.
5. *Sutton B., Camsari K.Y., Behin–Aein B., Datta S.* // Sci. Reports. 2017. V. 7. No. 1. P. 1.
6. *You Ch.Y.* // J. Magn. 2009. V. 14. No. 4. P. 168.
7. *Митрофанов А.А., Сафин А.Р., Удалов Н.Н.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. № 13. С. 66; *Mitrofanov A.A., Safin A.R., Udalov N.N.* // Tech. Phys. Lett. 2014. V. 40. No. 7. P. 571.
8. *Kulagin N., Korneev V., Popkov A., Demin G.* // Acta Phys. Polon. A. 2014. V. 127. No. 2. P. 463.
9. *Grollier J., Cros V., Fert A. et al.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. Art. No. 174402.
10. *Bertotti G., Serpico C., Mayergoyz I.D. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. Art. No. 127206.
11. *Grollier J., Cros V., Hamzic A., George J.M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. No. 23. P. 3666.
12. *Tsymbal E.Y., Žutić I.* Handbook of spin transport and magnetism. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2012. 777 p.
13. *Юсипова Ю.А.* // ФТТ. 2020. Т. 62. № 9. С. 1361; *Iusipova Iu.A.* // Phys. Solid State. 2020. V. 62. No. 9. P. 1525.
14. *Ostrovskaya N.V., Iusipova Iu.A.* // Phys. Met. Metallogr. 2019. V. 120. No. 13. P. 1291.
15. *Iusipova Iu.A.* // IEEE Magn. Lett. 2022. V. 13. Art. No. 4501605.

Dynamics of the magnetization vector of the spin-valve free layer with planar anisotropy under the action of magnetic fields of the arbitrary direction

Iu. A. Iusipova^{a, *}, V. A. Skidanov^a

^a Institute for Design Problems in Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 124365 Russia

*e-mail: linda_nike@mail.ru

The dynamics of the magnetization vector of the free layer of the spin-valve structure with planar layers anisotropy is simulated in the magnetic fields of the arbitrary direction. The bifurcation analysis of the dynamical system made it possible to determine the conditions of the changing singular points type and classify the magnetization dynamics by types.

УДК 538.955:621.377.624.6:004.942

ФОРМИРОВАНИЕ СКЕРМИОНОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ CoPt ЗОНДОМ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА

© 2023 г. А. Г. Темиряев^{1, *}, А. В. Здоровейщев², М. П. Темиряева¹

¹Фрязинский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук, Фрязино, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

“Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского”,
Научно-исследовательский физико-технический институт, Нижний Новгород, Россия

*E-mail: temiryazev@gmail.com

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Разработаны методы магнитно-силовой микроскопии, позволяющие визуализировать эволюцию доменной структуры при сканировании образца магнитным зондом, использованные при изучении процессов образования скермионов в тонких пленках CoPt, характерной особенностью которых является наличие взаимодействия Дзялошинского–Мории. Экспериментально продемонстрировано изменение положения, формы и размеров скермионов под действием магнитного поля зонда.

DOI: 10.31857/S0367676522700648, EDN: HGBZDZ

ВВЕДЕНИЕ

Одной из многочисленных методик атомно-силовой микроскопии является магнитно-силовая микроскопия (МСМ), позволяющая с субмикронным разрешением исследовать доменные структуры. Основным недостатком МСМ связан с тем, что под влиянием магнитного зонда микроскопа может происходить искажение или даже существенная перестройка изучаемой доменной структуры. Чтобы ослабить данный эффект можно либо уменьшать магнитный момент зонда, либо увеличивать расстояние между зондом и образцом. Изменение расстояния позволяет один и тот же зонд использовать как для воздействия на доменную структуру, подводя его близко к поверхности, так и для визуализации произошедших изменений. Таким образом основным недостатком МСМ в ряде случаев можно рассматривать как важную и полезную особенность метода — возможность формировать определенные доменные структуры пространственно-неоднородным полем зонда. Данный подход использовался в [1, 2] для переключения намагниченности в нанодисках, изготовленных из тонкой магнитной пленки. В случае сплошной (не текстурированной) пленки особый интерес представляет применение такой методики при исследовании многослойных структур, полученных нанесением чередующихся слоев ферромагнетика и тяжелого металла. Подобные образцы часто имеют силь-

ную магнитную анизотропию с легкой осью перпендикулярной плоскости и демонстрируют наличие неколлинеарного обменного взаимодействия Дзялошинского–Мории [3, 4]. Сочетание этих свойств определяет возможность существования в таких пленках топологически устойчивых состояний — магнитных скермионов, которые могут представлять интерес для разработки устройств хранения и обработки информации [5, 6]. В размагниченном состоянии подобные пленки имеют лабиринтную доменную структуру, из которой, как показано в работах [7–10], при сканировании магнитным зондом образуются мелкие уединенные домены. МСМ не позволяет выявить их внутреннюю структуру, однако на основании общих свойств пленок и исследований методами лоренцевской микроскопии [8] принято считать, что она близка к структуре скермиона. В работе [9] мы продемонстрировали некоторые особенности формирования скермионов с помощью магнитного зонда. Было отмечено, что скермионы существенно более стабильны, чем исходная лабиринтная структура. При повторном воздействии на них тем же зондом изменения минимальны. Если пленка изначально находилась в насыщенном состоянии, то скермионы не образуются, зонд, как правило лишь переворачивает намагниченность на участке сканирования. На основании этого можно предположить, что наличие в пленке магнитных неоднородностей в виде доменов или доменных стенок является не-

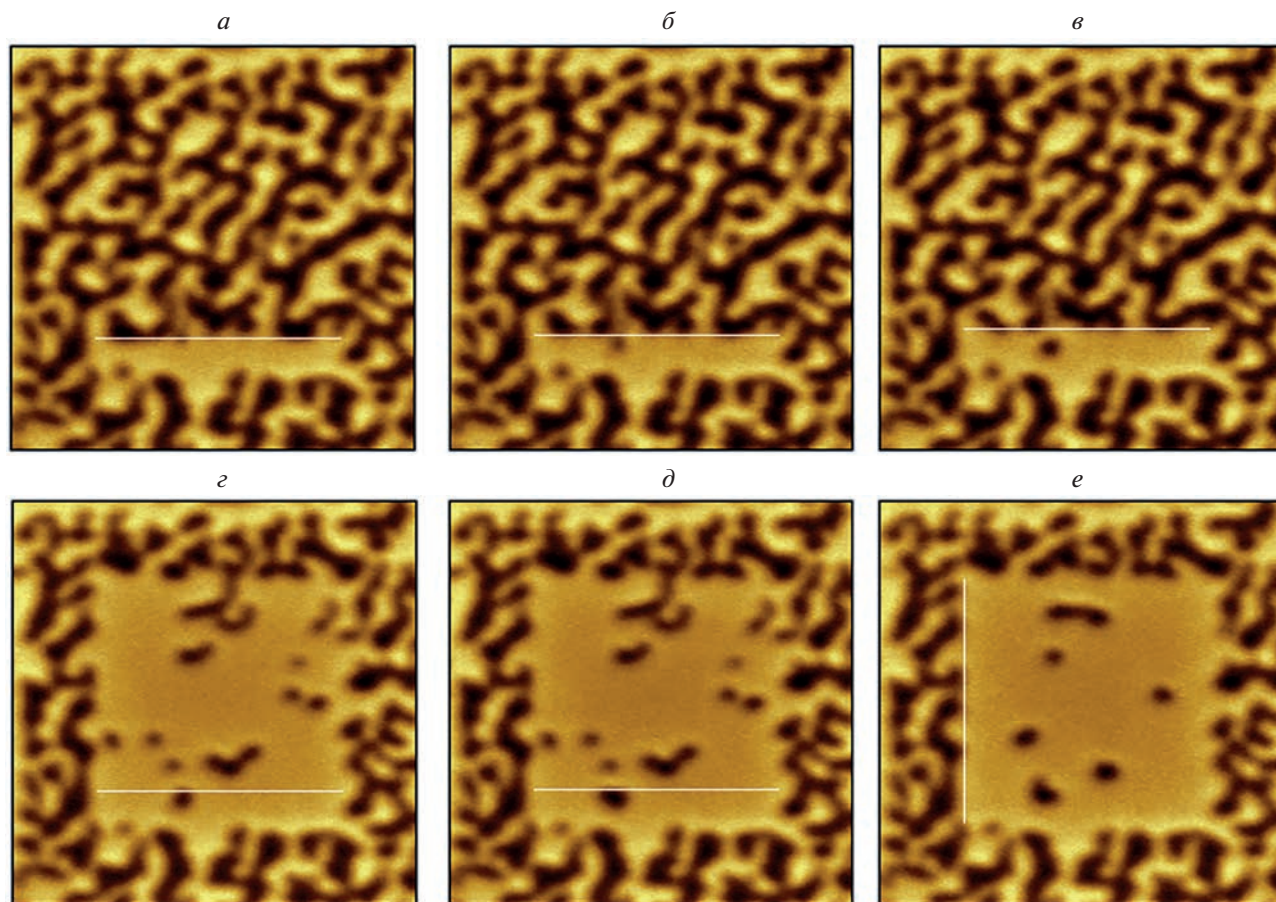


Рис. 1. МСМ изображения доменных структур, снятые после прохода 25-й (а), 27-й (б), 35-й линии (в), 17-й и 18-й линий второй серии (г и д), в конце 9-й серии (е).

обходимым условием при образовании скирмионов под действием магнитного зонда. Однако МСМ не позволяет визуализировать процесс формирования скирмионов при использовании стандартной двухпроходной методики. В этом случае зонд на первом проходе измеряет профиль поверхности вдоль линии сканирования. На втором проходе, когда снимается магнитное изображение, зонд движется по этому профилю, но уже на некотором удалении от поверхности. Изменение доменной структуры происходит преимущественно на первом проходе, когда зонд в полуконтактном режиме касается поверхности. Если этот процесс повторяется на каждой линии, то зонд смещает доменную границу. Изображение, построенное на измерениях второго прохода, будет хаотичным (см. рис. 1с в работе [9]), поскольку каждая линия отражает текущую форму доменной границы и содержит участки как исходного, так и нового распределения намагниченности. В данной работе мы рассмотрим методы сканирования, позволяющие расширить возможности МСМ и детально анализировать изменение до-

менной структуры под действием пространственно-локализованного магнитного поля зонда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [11, 12] мы использовали следующую последовательность измерений: сначала небольшая площадь исследуемой пленки сканировалась в полуконтактном режиме (зонд касается поверхности), далее большая площадь сканировалась по плоскости, приподняв зонд на 100–150 нм над поверхностью (зонд далеко от поверхности). На полученном МСМ изображении по краям была видна исходная доменная структура, а в центре — сформированная под воздействием поля зонда. При необходимости оценить устойчивость этой структуры данная последовательность сканирований повторялась. В предлагаемом методе мы усложним задачу. В полуконтактном режиме зонд пройдет лишь одну линию (например, в направлении X), после чего мы выполним сканирование всей площади по плоскости и получим магнитное изображение. Далее мы будем повторять эти две

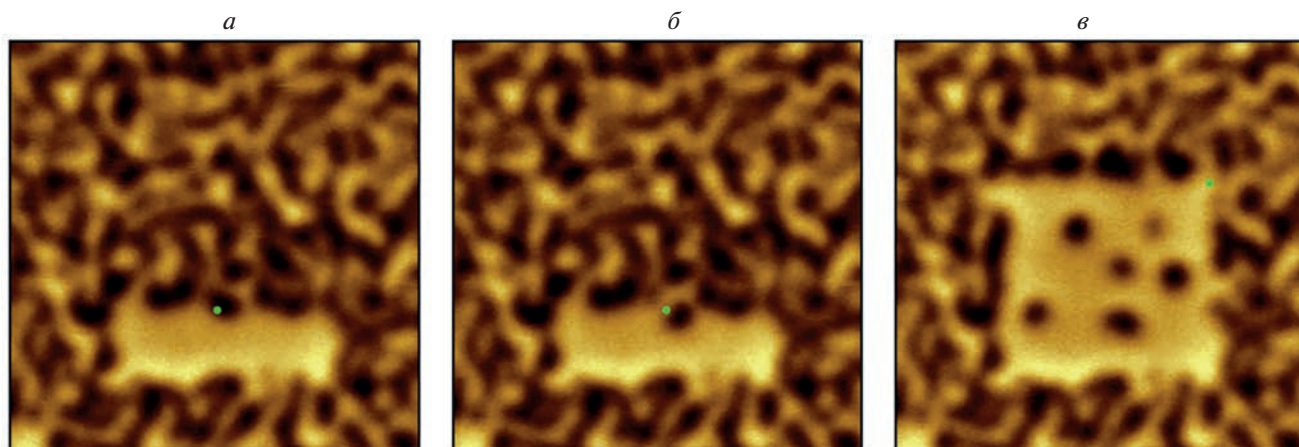


Рис. 2. MCM изображения доменных структур, снятых в режиме “точка—скан”.

операции, последовательно сдвигая линию в Y направлении с некоторым шагом.

Таким образом мы получим серию MCM изображений, из которых можно составить фильм, демонстрирующий, как менялась доменная структура. Небольшие изменения в последовательности сканов существенно проще анализировать в динамике, при просмотре видео. Выделив некоторые характерные моменты, можно вернуться к исходным сканам. На рис. 1 представлены изображения, полученные таким методом. Белая линия показывает положение линии прохода зонда в полуконтактном режиме. Ее длина составляет 3 мкм, расстояние по Y между соседними линиями 15 нм, размер скана 5×5 мкм. Представлены изображения сдвига фазы колебаний зонда, обусловленного магнитным взаимодействием. Светлые области соответствуют участкам, где зонд притягивается к пленке. Проходя близко к поверхности зонд перемагничивает темные домены исходной лабиринтной структуры, оставляя за собой светлую область. Однако, сравнивая изображения после 25-го прохода (рис. 1а) и 27-го (рис. 1б), мы видим, что образуется изолированный темный домен, который далее несколько увеличивается в размерах (рис. 1в после 35-го прохода). Получив MCM изображение после последней 201-й линии в этой серии, мы продолжили эксперимент, вернувшись вновь к первой линии. Цель состояла в том, чтобы оценить стабильность сформированных уединенных доменов по отношению воздействию поля зонда. Всего было выполнено 9 серий, в первых четырех линия прохода в полуконтакте была вдоль оси X , далее — вдоль Y и смещалась справа налево. Получившаяся в конечном результате доменная структура представлена на рис. 1е. Как видно, число скирмионов уменьшилось, однако совсем уничтожить их не удалось. При взаимодействии с зондом они

могут слегка менять свое положение, форму и размеры. Рисунки 1г и 1д соответствуют 17 и 18 линиям второй серии. Видно, что темный домен не только не исчез, а даже увеличился после 18 линии. Объяснение этого, видимо, связано с пространственной неоднородностью поля зонда. Поскольку силовые линии магнитного поля замкнуты, поле в точках, расположенных вдали от оси диполя, имеет направление противоположное полю на оси. Это может приводить к увеличению темных доменов, когда зонд находится сбоку от них.

В следующем эксперименте мы изменили методику измерений, чтобы улучшить детализацию. В предыдущем случае последовательность действий была линия — скан, то есть после прохода линии мы выполняли MCM сканирование. Теперь же мы используем последовательность точка — скан. Каждая линия будет разбита на точки, зонд опускается в определенную точку, потом поднимается, выполняется MCM сканирование и переход в следующую точку. Из набора MCM изображений мы смонтируем видео и выберем наиболее интересные кадры — рис. 2. На рисунке обозначены точки подвода зонда к поверхности. Расстояние между точками на одной линии 50 нм, между линиями тоже 50 нм, 31 точка на линию, размер скана 3×3 мкм. Вплоть до скана, приведенного на рис. 2а, зонд перемагничивал домены, переводя пройденный участок в однородное (светлое) состояние. Однако после подвода к следующей точке (рис. 2б) образовался круглый темный домен, который сдвинулся в область, уже пройденную зондом. Он остался стабильным и при дальнейшем смещении зонда. На рис. 2в представлена доменная структура, сформированная после 28 линий. Далее мы вновь вернулись на первую линию и повторили проход по первым 15 линиям. Зафиксировать уничтожения скирмионов не уда-

лось, они лишь несколько сжимались при приближении зонда. Учитывая, что, как следует из предыдущего эксперимента, аннигиляция скирмиона процесс достаточно редкий, а времени на проведение исследований используемым методом требуется много, дальнейшие измерения были прекращены. Отметим, что в данном эксперименте нам удалось экспериментально зафиксировать эволюцию доменной структуры при сканировании магнитным зондом. Ранее, насколько нам известно, подобный видеоряд был получен лишь в результате микромагнитного расчета (см. Приложение в [8]).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Эксперименты были выполнены на пленках, изготовленных методом электронно-лучевого испарения попеременно двух мишеней из высокочистых Co и Pt. Пленки толщиной 8 нм, состояли из десяти бислоев Co и Pt, толщиной 0.3 и 0.5 нм соответственно. Свойства таких структур достаточно подробно отражены в работе [13]. Отметим, что остаточная намагниченность пленок после намагничивания их в перпендикулярном поле порядка 1 кЭ, была близка к намагниченности насыщения. Это определяет возможность существования в нулевом поле отдельных, далеко отстоящих друг от друга скирмионов. В работе [8], где использовались пленки, не имеющие остаточной намагниченности, под воздействием зонда образовывалась плотная решетка скирмионов.

Проведенные исследования были выполнены на атомно-силовом микроскопе SmartSPM (АИСТ-НТ) с некоммерческой, модифицированной нами, программой управления. Использовались зонды PPP-LM-MFMR (Nanosensors), имеющие пониженный магнитный момент, который, тем не менее, достаточен для перемагничивания участка пленки. Остановимся на некоторых технических деталях реализации использованных методик. При темпе сканирования в одну секунду на линию для снятия одного изображения, содержащего 256 линий, требуется более 4 мин. Для визуализации процессов перемагничивания необходимо получить как минимум несколько десятков изображений. В экспериментах, описанных в данной работе их было более тысячи. Обязательным условием реализации метода является автоматизация, позволяющая прописывать последовательность действий (сканирование, выход в заданную точку, изменение высоты, проход по линии и т.д.) и их многократное повторение. Поскольку процесс измерения занимает существенное время, в эту последовательность должны быть включены операции, обеспечивающие постоянство оптимальных параметров сканирования

(подстройка резонансной частоты зонда и поддержание заданной амплитуды). Кроме того, необходимо обеспечить компенсацию дрейфов, которые неизбежны при длительных измерениях. Мы использовали для этого привязку к какой-либо особенности, на поверхности образца [14]. Как правило, выбирался выступ, находящийся вне области сканирования и зонд сдвигался к нему. Была написана процедура, перемещающая зонд в точку с максимальной высотой. Таким образом определялись точные координаты вершины (x_1, y_1) . После каждого скана зонд передвигался в точку (x_1, y_1) и находил текущие координаты вершины $(x_1 + \Delta x, y_1 + \Delta y)$. Затем начало координат сканера сдвигалось на величину $(-\Delta x, -\Delta y)$. Такая процедура позволяет с точностью порядка 10 нм поддерживать неизменность области сканирования в течение длительного времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были разработаны методы МСМ, позволяющие визуализировать эволюцию доменной структуры при сканировании образца магнитным зондом. Эффективность данных методов продемонстрирована на примере образования скирмионов в тонких пленках CoPt и последующем сканировании области, в которой уже сформированы скирмионы. В частности, показано, что при приближении зонда скирмионы могут сдвигаться и увеличиваться в размерах.

Изготовление и исследование пленок CoPt выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-20186). Разработка новых методик атомно-силовой микроскопии выполнена в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН (тема № FFWZ-2022-0008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chang J., Mironov V.L., Gribkov B.A. et al. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. Art. No. 104304.
2. Mironov V.L., Gribkov B.A., Vdovichev S.N. et al. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. Art. No. 053911.
3. Dzyaloshinskii I. // J. Phys. Chem. Solids. 1958. V. 4. P. 241.
4. Moriya T. // Phys. Rev. 1960. V. 120. P. 91.
5. Wiesendanger R. // Nature. Rev. Mater. 2016. V. 1. Art. No. 16044.
6. Fert A., Reyren N., Cros V. // Nature Rev. Mater. 2017. V. 2. Art. No. 17031.
7. Здорoveйщев А.В., Дорохин М.В., Вухрова О.В. и др. // ФТТ. 2016. Т. 58. № 11. С. 2186; Zdoroveyshchev A.V., Dorokhin M.V., Vikhrova O.V. et al. // Phys. Solid State. 2016. V. 58. No. 11. P. 2267.
8. Zhang S., Zhang J., Zhang Q. et al. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 112. Art. No. 132405.

9. Темирязов А.Г., Темирязева М.П., Здоровейщев А.В. и др. // ФТТ. 2018. Т. 60. № 11. С. 2158; *Temiryazev A.G., Temiryazeva M.P., Zdoroveyshchev A.V.* // Phys. Solid State. 2018. V. 60. No. 11. P. 2200.
10. Casiraghi A., Corte-León H., Vafaei M. et al. // Commun. Phys. 2019. V. 2. P. 145.
11. Калентьева И.Л., Вихрова О.В., Данилов Ю.А. и др. // ФТТ. 2019. Т. 61. № 9. С. 1694; *Kalentyeva I.L., Vikhrova O.V., Danilov Y.A. et al.* // Phys. Solid State. 2019. V. 61. No. 9. P. 1646.
12. Калентьева И.Л., Вихрова О.В., Данилов Ю.А. и др. // ФТТ. 2021. Т. 63. № 3. С. 324; *Kalentyeva I.L., Vikhrova O.V., Danilov Y.A. et al.* // Phys. Solid State. 2021. V. 63. No. 3. P. 384.
13. Zdoroveyshchev A.V., Vikhrova O.V., Demina P.B. et al. // Int. J. Nanosci. 2019. V. 18. Art. No. 1940019.
14. Abe M., Sugimoto Y., Custance O., Morita S. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. Art. No. 173503.

Formation of skyrmions in thin CoPt films with an atomic force microscope probe

A. G. Temiryazev^{a, *}, A. V. Zdoroveishchev^b, M. P. Temiryazeva^a

^a Fryazino Branch of the Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics
of the Russian Academy of Sciences, Fryazino, 141190 Russia

^b Scientific Research Institute of Physics and Technology, Nizhny Novgorod State University,
Nizhny Novgorod, 603950 Russia

*e-mail: temiryazev@gmail.com

Methods of magnetic force microscopy have been developed that make it possible to visualize the evolution of the domain structure when scanning a sample with a magnetic probe. These methods were used to study the processes of formation of skyrmions in thin CoPt films, a characteristic feature of which is the presence of the Dzyaloshinskii–Moriya interaction. A change in the position, shape, and size of skyrmions under the action of a spatially inhomogeneous magnetic field of the probe has been experimentally demonstrated.

УДК 681.586

МАГНИТОСТРИКЦИЯ В ФЕРРИТ-ГРАНАТЕ $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$, СИНТЕЗИРОВАННОГО МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ ГЕЛЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

© 2023 г. Ф. В. Зеленов^{1, *}, Т. Н. Тарасенко², О. Е. Ковалёв², З. Ф. Кравченко², В. В. Бурховецкий², В. И. Михайлов², А. В. Головчан²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева”, Красноярск, Россия

²Государственное бюджетное учреждение “Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина”, Донецк, Россия

*E-mail: fyodor.zelenov@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Исследована температурная зависимость константы магнитострикции иттрий-висмутового феррита-граната с замещением ионов Fe^{3+} на Ga^{3+} . Приведено описание усовершенствованной технологии синтеза массивных образцов, результаты рентгеноструктурного анализа и исследования микроструктуры. Обнаружено изменение знака константы магнитострикции в зависимости от температуры, связанное со спин-ориентационным переходом.

DOI: 10.31857/S036767652270065X, EDN: HG CYXY

ВВЕДЕНИЕ

Пленки железо-иттриевого граната, замещенного висмутом, используются в создании устройств магнитооптической памяти на основе эффектов Фарадея и Керра [1, 2] и обнаруживают линейный магнитоэлектрический эффект [3, 4], связанный с усилением магнитоэлектрической связи за счет ионов висмута [5]. В пленках $Nd_1Bi_2Fe_5O_{12}/Nd_2Bi_1Fe_4Ga_1O_{12}$ и в $Nd_{0.5}Bi_{2.5}Fe_5O_{12}$ найдена электрическая поляризация и зависимость магнитоэлектрического взаимодействия от типа подложки [6, 7]. Взаимодействие между магнитной и электрической подсистемами реализуется за счет магнитоупругого и пьезоэлектрического взаимодействия, которое обнаружено в результате исследования магнитострикции и электрострикции пленок [8]. Пленки висмутового феррита граната обнаруживают максимум коэффициентов, магнитострикции и электрострикции в окрестности 200 К и смену знака константы магнитострикции в области комнатной температуры [8]. Смена знака связана с изменением поля магнитной анизотропии. Согласно первопринципным расчетам часть электронной плотности (δ) с ионов Bi^{3+} переходит на ионы $Fe^{3\pm\delta}$, что приводит к вырожденным состояниям ионов железа [5]. Это вырождение может быть снято по ян-теллеровскому каналу для ионов

железа, расположенных в тетраэдрических позициях, либо за счет спин-орбитального взаимодействия для ионов Fe в октаэдрах. Путем замещения ионов железа немагнитными ионами, отличающихся ионным радиусом, можно варьировать температуру Кюри, магнитную анизотропию и магнитострикцию.

Цель исследований: разработать технологию синтеза висмутового феррита-граната и усилить константу магнитострикции висмутового феррита-граната без использования редкоземельных элементов, установить температуру спин-ориентационного перехода. Решение этой задачи достигалось за счет замещения ионов железа в тетраэдрических позициях ионами галлия, т. к. ионный радиус Ga^{3+} меньше, чем Fe^{3+} .

ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Синтез образцов на основе ферритов-гранатов железо-иттриевого граната методом твердофазной реакции низкоэффективен вследствие его высокой энергоемкости, к тому же процесс синтеза часто сопровождается образованием побочной фазы со структурой перовскита $YFeO_3$ [9]. Чтобы устранить этот недостаток и снизить температуру синтеза для получения висмутосодержа-

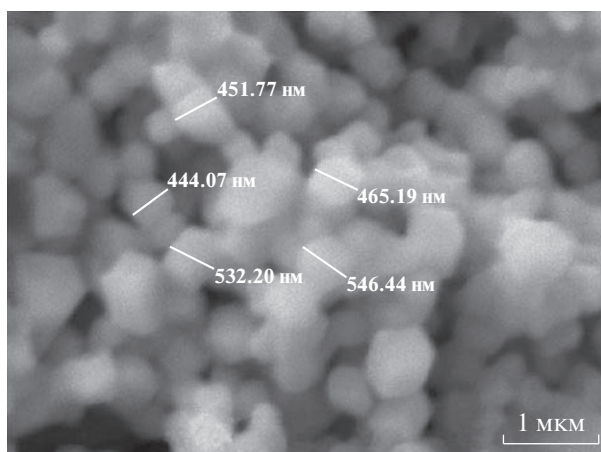
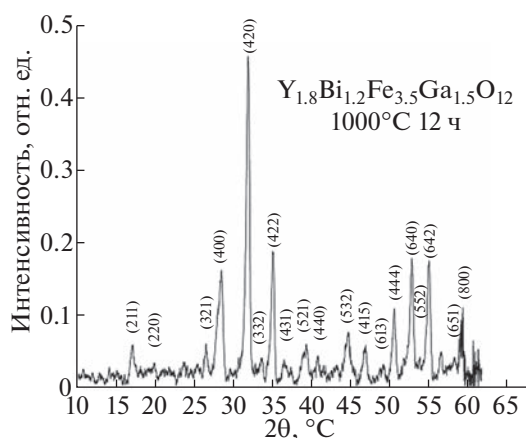


Рис. 1. Структурные исследования поликристаллического образца $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$, синтезированного методом сжигания геля при использовании этиленгликоля режим III): рентгенодифрактограмма, полученная при комнатной температуре (а); результат изучения морфологии излома полученного образца (б).

щего феррограната $(Bi-Y)_3(Fe-Ga)_5O_{12}$ был применен метод сжигания геля с использованием поливинилового спирта [10].

Для получения однофазного граната $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ метод сжигания геля был модифицирован. Исходными веществами служили: окиси иттрия и висмута, металлический галлий и карбонильное железо (все марки ОСЧ), стехиометрические количества которых растворяли в разбавленной азотной кислоте. После растворения избыток азотной кислоты выпаривали и к раствору нитратов в качестве комплексообразователя добавляли лимонную кислоту, а в качестве гелеобразующего компонента — этиленгликоль. Реакционную смесь упаривали ($\sim 100^\circ\text{C}$) при непрерывном перемешивании до состояния геля, в котором первичные компоненты гомогенизированы на молекулярном уровне.

При увеличении температуры происходило медленное сгорание геля с образованием однородной смеси химически активных окислов в виде мелкодисперсного порошка. После охлаждения порошки перетирали, прессовали в таблетки и отжигали при температурах 780 и 1000°C с разными временами выдержки. Таким образом были получены 3 образца состава $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ в режимах: I — 780°C (5 ч), II — 780°C (12 ч) и III — 1000°C (12 ч).

Получены однофазные образцы, положение дифракционных рефлексов которых соответствует кубической структуре граната. Посторонние фазы не были обнаружены. Наилучшим режимом оказался режим № III: на рентгенограмме имеются острые дифракционные пики, что свидетельствует о хорошей кристаллизации (рис. 1а). Микроструктурные исследования выявили зависи-

мость среднего размера зерна $d_{\text{ср}}$ от температуры и времени отжига: (I) ≈ 170 нм, (II) ≈ 230 нм и (III) ≈ 500 нм. Результаты исследования морфологии поверхности излома образца $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ в режиме III представлены на рис. 1б.

Таким образом, показаны преимущества синтеза однофазных образцов $(Bi-Y)_3(Fe-Ga)_5O_{12}$ методом сжигания геля над традиционным методом твердофазного синтеза.

МАГНИТОСТРИКЦИЯ

Константа магнитострикции определялась по изменению сопротивления тензодатчика ZFLA-3-11 в магнитном поле $\lambda = (R(H) - R(0))/R(0) = (L(H) - L(0))/L(0)$. Измерение сопротивления проводилось при фиксированной температуре в течение 120 с без поля и в магнитном поле $H = 12.6$ кЭ. Средние значения изменения сопротивления представлены на рис. 2. Константа магнитострикции меняет знак при 220 К. Магнитострикция материала определяется упругими взаимодействиями и магнитными характеристиками, например, намагниченностью, анизотропией и обменными взаимодействиями [11]. Изменение знака магнитоупругих констант приведет к изменению знака констант магнитострикции и анизотропии [11]. Смена знака константы магнитострикции вызвана изменением знака магнитоупругих констант, что приведет к изменению знака константы анизотропии. Возможно, при этой температуре происходит спин-ориентационный переход.

Подобный эффект обнаружен в пленках $Nd_1Bi_2Fe_5O_{12}/Nd_2Bi_1Fe_4Ga_1O_{12}$ при изменении ориентации магнитного поля относительно нормали пленки наблюдалась небольшая анизотропия магнитострикции [8] с минимумом 30 граду-

сов относительно нормали пленки. При охлаждении ниже 280 К максимум магнитострикции достигается по направлениям [100], [010] и [001]. В объемных образцах иттрий-неодимовых ферритов гранатов Беловым с соавторами [12] обнаружена линейная зависимость констант магнитострикции от концентрации редкоземельного элемента, которая объясняется в рамках одноионной модели. Зависимость констант магнитострикции $Bi_3Fe_5O_{12}$ от температуры не описывается в рамках одноионной модели. В отличие от редкоземельных элементов ионы висмута не обладают собственным магнитным моментом. Однако на ядре висмута обнаружено внутреннее магнитное поле из ЯМР, которое соответствует магнитному моменту $0.1 \mu_B/\text{атом}$ [13] и объясняет уменьшение магнитного момента на $0.6 \mu_B$ в $Bi_3Fe_5O_{12}$ [14].

МОДЕЛЬ

Существуют два основных механизма магнитострикции [11], один из которых одноионный ($\lambda_{[100]}^2$) с наличием у магнитного иона орбитального магнитного момента. В магнитном поле поворот орбитального момента меняет электростатическое поле окружающих ионов, в результате

$$\lambda_{[100]}^2 \sim (D_{[100]} - D_{[111]}) \langle \vec{S}(0) \vec{S}(h) \rangle, \quad (1)$$

$$\lambda_{[100]}^2 \sim (B_{[100]}^2 - B_{[111]}^2) \left[\left(S_i^z \right)^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + (D_{[100]}^2 - D_{[111]}^2) \left[\langle S^z(0) S^z(h) \rangle - \frac{1}{3} \langle \vec{S}(0) \vec{S}(h) \rangle \right],$$

где D — обменная магнитоупругая константа, B — постоянная одноионного взаимодействия с кристаллическим полем, $\langle \vec{S}(0) \vec{S}(h) \rangle$ — спин-спиновая корреляционная функция. Температурная зависимость констант магнитострикции описывается степенной функцией намагниченности (m). Так одноионная константа для $l = 2$ имеет вид $\lambda^2(T) = \lambda^2(0)m^3$, обменная магнитострикция $\lambda(T) = \lambda(0)m^2$. Смена знака констант магнитострикции возможна при изменении величины магнитоупругих констант в окрестности 220 К. Коррелятор $\langle \vec{S}(0) \vec{S}(h) \rangle$ между спинами ионов железа, находящихся в октаэдрических и тетраэдрических позициях, в феррите граната отрицателен. Отрицательная константа магнитострикции при низких температурах возможна, если константы $D_{[100]} > D_{[111]}$ и $B_{[100]}^2 > B_{[111]}^2$. Изменение соотношения между константами возможно при понижении симметрии кристалла. Валентная конфигурация Bi^{3+} есть $6s^2 6p^0$. В результате гибридизации волновых функций $Bi-O-Fe$ электронная плотность на связи $Bi-O$ меняется с участием P -орби-

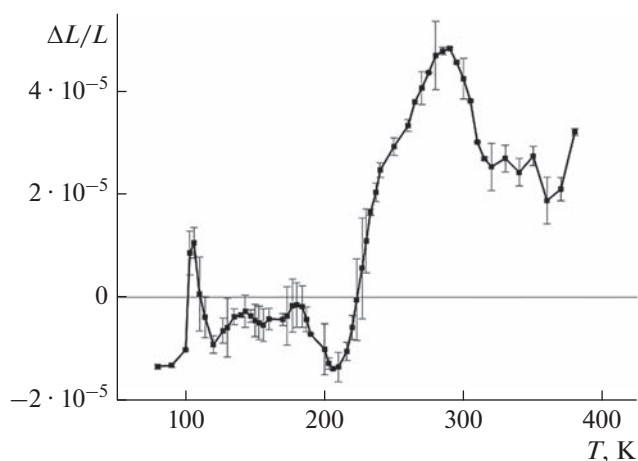


Рис. 2. Относительное изменение линейных размеров образца $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ в магнитном поле 12 кЭ от температуры.

кристаллическая решетка испытывает анизотропные деформации. Обменная магнитострикция ($\lambda_{[100]}$) возникает при изменении обменного взаимодействия между магнитными ионами и связано со спиновыми корреляторами и можно представить в виде (1) [15]:

талей ионов висмута $6s^2 - x 6p^x$, что приводит к спиновому моменту Bi^{3+} и к смещению ионов кислорода. Два электрона на s уровне участвуют в образовании ковалентной связи и приводят к несимметричному расположению катионов железа относительно иона висмута.

Магнитный момент на ионах железа меньше $5\mu_B$ и вычисление электронной структуры дает оценку спин-орбитального взаимодействия 39.4 мВ [5]. За счет смещения иона кислорода можно варьировать величину магнитного момента и магнитную анизотропию. Деформация октаэдров и тетраэдров или их повороты в результате смещения ионов висмута приводят к изменению углов обменных связей $Fe-O-Fe$, орбитального магнитного момента. Согласно теории Гуденафа антиферромагнитное взаимодействие реализуется если угол связей $Fe-O-Fe$ равен 180 град и ферромагнитное взаимодействие при 90 град. Магнитные характеристики и упругая энергия в висмутовом феррите граната определяются перераспределением электронной плотности между ионами висмута и железа. Упорядочение магнитных доменов приводит к ферромагнитному по-

рядку орбитальных магнитных моментов и к деформации образца [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для поликристаллов $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ определены оптимальные условия синтеза однофазных образцов с максимальным размером зерен, установленных из морфологии поверхности излома образца. Определена температурная зависимость константы магнитострикции в магнитном поле 12 кЭ и найдена смена знака константы магнитострикции при нагревании с отрицательного значения на положительное. Этот эффект объясняется изменением величин магнитоупругих констант, связанных с деформацией решетки с понижением симметрии кристалла.

Исследования выполнены при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект № МК-620.2021.1.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Звездин А.К., Котов В.А. Магнитооптика тонких пленок. М.: Наука, 1988. 192 с.
2. Chung K.H. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. Art. No. 09A930.
3. Логгинов А.С., Мешков Г.А., Николаев А.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 86. № 1–2. С. 124; Logginov A.S., Meshkov G.A., Nikolaev A.V. et al. // JETP Lett. 2007. V. 86. No. 2. P. 115.
4. Popova E., Shengelaya A., Daraselia D. et al. // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. No. 14. Art. No. 142404.
5. Oikawa T., Suzuki S., Nakao K. // J. Phys. Soc. Japan. 2005. V. 74. No. 1. P. 401.
6. Аплеснин С.С., Масюгин А.Н., Ситников М.Н., Ишибаши Т. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. № 3. С. 204; Aplesnin S.S., Masyugin A.N., Sitnikov M.N., Ishibashi T. // JETP Lett. 2019. V. 110. No. 3. P. 204.
7. Аплеснин С.С., Масюгин А.Н., Ситников М.Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 112. № 10. С. 680; Aplesnin S.S., Masyugin A.N., Sitnikov M.N. et al. // JETP Lett. 2020. V. 112. No. 10. P. 680.
8. Aplesnin S.S., Masyugin A.N., Sitnikov M.N. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 464. P. 44.
9. Лисневская И.В., Боброва И.А., Лупейко Т.Г. // Журн. неорг. хим. 2015. Т. 60. № 4. С. 496; Lisnevskaya I.V., Bobrova I.A., Lupeiko T.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. No. 4. P. 437.
10. Smirnova M.N., Nikiforova G.E., Goeva L.V., Simonenko N.P. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 4509.
11. Белов К.П. Магнитострикционные явления и их технические приложения. М.: Наука, 1987. 159 с.
12. Альмухаметов Р.Ф., Белов К.П., Волкова Н.В. // ФТТ. 1983. V. 25. № 5. С. 1499; Al'mukhametov R.F., Belov K.P., Volkova N.V. // Phys. Solid State. 1983. V. 25. No. 5. P. 1499.
13. Hosoe Y., Takanashi K., Yasuoka H. et al. // J. Phys. Soc. Japan. 1986. V. 55. No. 3. P. 731.
14. Adachi N., Okuda T., Denysenkov V.P. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 242–245. P. 775.
15. Белов К.П., Катаев Г.И., Левитин Р.З. и др. // УФН. 1983. Т. 140. № 2. С. 271.
16. Kulikova D.P., Gareev T.T., Nikolaeva E.P. et al. // Phys. Stat. Sol. (RRL). 2018. V. 1. No. 6. Art. No. 1800066.

The magnetostriction in garnet ferrite $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ synthesizing by the modified method of gel combustion using ethylene glycol

F. V. Zelenov^{a,*}, T. N. Tarasenko^b, O. E. Kovalev^b, Z. F. Kravchenko^b, V. V. Burkhovetskii^b, V. I. Mikhaylov^b, A. V. Golovchan^b

^a Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, 660037 Russia

^b Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, 83114 Russia

*e-mail: fyodor.zelenov@yandex.ru

The temperature dependence of the magnetostriction constant of yttrium–bismuth iron garnet with Fe^{3+} ions replaced by Ga^{3+} has been studied. The description of the improved technology for the synthesis of bulk samples, the results of X-ray diffraction analysis and the study of the microstructure are given. A change in the sign of the magnetostriction constant versus temperature, which is associated with a spin-orientation transition, is found.

УДК 537.635:537.9:53.098

МАГНИТНЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{5.87}$

© 2023 г. Р. М. Еремина¹*, Т. И. Чупахина², Р. Г. Батулин³, Д. В. Попов¹,
Ю. А. Деева², А. А. Мирзорахимов⁴

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук”, Екатеринбург, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

⁴Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”, Екатеринбург, Россия

*E-mail: REremina@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Проведены исследования магнитных и диэлектрических свойств двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{5.87}$. Магнитные фазовые переходы наблюдались при 12 и 43 К в кривых FC и ZFC намагниченности и магнитной теплоемкости, природа которых обсуждается. Из анализа решеточного вклада в удельную теплоемкость определены температуры Дебая и Эйнштейна, которые составили: $\theta_D = 217$ К, $\theta_{E1} = 275$ К, $\theta_{E2} = 615$ К, $\theta_{E3} = 2000$ К.

DOI: 10.31857/S0367676522700661, EDN: HGFKZP

ВВЕДЕНИЕ

Двойные перовскиты на основе SrTiO_3 ($\text{Sr}_2\text{B}'\text{TiO}_6$) являются экологически чистыми высокотемпературными материалами термоэлектриками. В двойных перовскитах наблюдались такие явления, как колоссальное магнитосопротивление, сегнетоэлектричество, мультиферроичность, высокая температура сверхпроводящего перехода, поведение полуметалла [1–5]. Двойные перовскиты $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ очень легко поддаются модификации состава, использование различных ионов в В-позиции позволяет менять их электрические, магнитные и тепловые свойства. Эти материалы имеют кристаллическую структуру способную вмещать множество катионов, выступающих в качестве центров рассеяния фононов, необходимых для низкой теплопроводности решетки. Целью данной работы является синтез и изучение магнитных и диэлектрических свойств новых двойных перовскитов $\text{Sr}_2\text{B}'\text{V}''\text{O}_6$, где в качестве катиона В' выступает Mn, а В''-позиция занята ионами Ti.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллические порошки перовскита $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_6$ были получены прекурсорным мето-

дом “solution combustion” с использованием $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, MnO_2 , $i\text{-Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ и двузамещенного цитрата аммония в качестве комплексообразователя. По количеству изопропилата титана, взвешенного в закрытом бюксе, рассчитывали соответствующие навески остальных реагентов. Диксид марганца растворяли при нагревании в азотной кислоте в присутствии 20% двузамещенного цитрата аммония. Изопропилат титана гидролизировали 70% раствором этилового спирта, затем получившийся продукт растворяли в азотной кислоте. Нитрат стронция растворяли в дистиллированной воде. Все три раствора смешивали, добавляли оставшийся цитрат аммония. Полученный раствор упаривали до возгорания реакционной массы. Продукт пиролиза подвергали термообработке при 973 К для удаления органического вещества. Далее образец дважды отжигали при 1373 К в течение 8 ч с промежуточным измельчением. Процесс фазообразования контролировали рентгенофазовым анализом. Рентгеноструктурный анализ кристаллов выполнен на дифрактометре Rigaku Smart Lab на трубке с Cu-анодом в дискретном режиме с шагом 0.03° . Рентгенофазовым анализом (РФА), выполненным с использованием кристаллографической

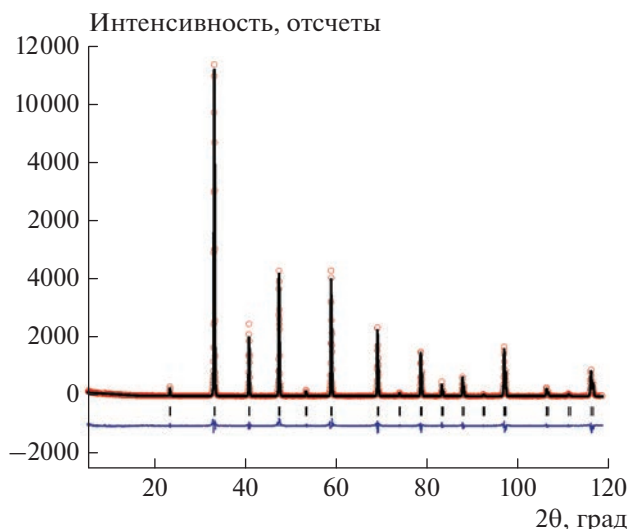


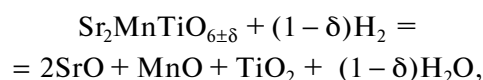
Рис. 1. Теоретическая, экспериментальная и разностная дифрактограммы $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{5.87}$, измерения проведены при комнатной температуре.

базы данных “База порошковых стандартов – PDF2” (ICDD, USA, Release 2009) установлено, что образец является однофазным, не содержит примесей. Обработку рентгенограмм осуществляли в программе FullProf 2022.

На рис. 1 представлены теоретическая, экспериментальная и разностная дифрактограммы $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_6$, полученные в результате расчета кристаллографических параметров исследуемого оксида на основе пространственной группы $Pm\bar{3}m$ (No 221). Полученный параметр кубической решетки $a = 5.4553(2) \text{ \AA}$, несколько отличается от значения, приведенного в работе [6]. Авторы [6] пришли к выводу, что описать экспериментальную дифрактограмму $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_6$ можно на основе кубической ячейки $Pm\bar{3}m$, так и на основе тетрагональной сингонии с пространственной группой $I4/m$ и параметрами $a = 5.4653 \text{ \AA}$, $c = 7.7086 \text{ \AA}$, и по рентгеновским данным невозможно однозначно установить структурную модель. Этот результат неудивителен, учитывая, что катионы Mn и Ti имеют очень схожие коэффициенты рассеяния рентгеновских лучей. Для однозначного определения пространственной группы авторы [6], привлекая просвечивающую электронную микроскопию, определили постоянную решетки, совпавшую с $a = 3.8618 \text{ \AA}$ для пространственной группы $Pm\bar{3}m$, пришли к выводу, что образец SMTO демонстрирует идеальную структуру перовскита, в котором катионы Ti^{4+} и Mn^{4+} распределяются случайным образом. Мы провели обработку дифрактограммы синтезированного оксида $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{5.87}$ и установили, что модель на основе тетрагональной ячейки пространственной группы $I4/m$ не дает удовлетворительного согласия

между теоретической и экспериментальной кривыми. Разностная кривая в этом случае сильно отклоняется от идеальной, а факторы несоответствия R_B , R_f , R_{wp} и R_{exp} имеют большие значения. Отличия в величине параметра a кубической элементарной ячейки нашего образца и литературных данных можно связать с возможной кислородной нестехиометрией образца, возникновение которой возможно при использовании различных условий синтеза и термической обработки.

Содержание кислорода в образце определяли методом термогравиметрического анализа посредством восстановления в токе водорода в течение 6 ч при температуре 950°C . Протекающая при этом реакция разложения $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_6$ может быть записана как



а разницу масс исходных и конечных навесок образца можно соотнести только с количеством выделившегося при восстановлении кислорода. По данным расчета формула полученного оксида соответствует $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{5.87}$. В этом случае валентность части ионов марганца и титана должна понижаться.

Измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости и намагниченности были проведены на вибрационном магнитометре PPMS-9 в температурном диапазоне 2–300 K. На рис. 2 приведены температурные зависимости обратной намагниченности, разделенной на магнитное поле измерения в керамике $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{5.87}$, полученные в двух режимах: FC — охлаждение в магнитном поле, ZFC — охлаждение в нулевом магнитном поле. Измерения намагниченности были проведены в магнитных полях 500, 1000 и 10000 Э. Как видно из рис. 2, при температуре $T_N = 43 \text{ K}$ наблюдается фазовый переход из парамагнитного в упорядоченное состояние. Данные по обратной магнитной восприимчивости в диапазоне температур $T > 150 \text{ K}$ аппроксимировались по закону Кюри–Вейсса $\chi = C/(T + \theta_{CW})$. Установлено, что температура Кюри–Вейсса отрицательна $\theta_{CW} = -400 \pm 18 \text{ K}$, что указывает на антиферромагнитный характер изотропных обменных взаимодействий между спинами ионов марганца в соединении $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{5.87}$. Из установленной константы Кюри по формуле был рассчитан эффективный экспериментальный магнитный момент $\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3kC}{N_A}}$, равен $\mu_{eff} = (4.27 \pm 0.09)\mu_B$. Теоретическая оценка магнитного момента была проведена, исходя из предположения, что вклад в эффективный магнитный момент вносят только спины иона марганца Mn^{4+} со спином $S = 3/2$, по формуле $\mu_{theor} = g\sqrt{S(S+1)}$ [7], где $g = 2$. Получен-

ная величина, равная $3.87\mu_B$, меньше значения, оцененного из экспериментальных данных. Для объяснения данного несоответствия, мы предположили, что в образце часть ионов марганца и титана имеют валентность $3+$: Mn^{3+} со спином $S = 2$, а часть ионов Ti^{3+} со спином $S = 1/2$. Так как эффективный магнитный момент определяется выражением $\mu_{eff}^{theory} = g[\sum_i N_i S_i(S_i + 1)]^{1/2}$, то с учетом вкладов ионов марганца разной валентности Mn^{4+} с $S = 3/2$ и Mn^{3+} со спином $S = 2$, мы оценили долю ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} как 0.8 и 0.2 в образце, соответственно. Вторая возможность превышения экспериментального значения эффективного магнитного момента над теоретическим, связана с изменением валентности части ионов титана с $4+$ на $3+$, также в соотношении 0.8/0.2, соответственно. В этом случае $Sr_2Mn_{0.8}^{4+}Mn_{0.2}^{3+}Ti_{0.8}^{4+}Ti_{0.2}^{3+}O_{5.87}$ эффективный магнитный момент равен 4.17, незначительно меньше экспериментального значения. Изменение валентности части ионов марганца подтверждается данными термогравиметрического анализа.

Был установлен параметр фрустрации равный отношению температуры Кюри к температуре упорядочения, который составил $f = |\Theta_{CW}|/T_N = 9.3$, что говорит о сложной картине обменных взаимодействий между спинами Mn^{4+} с $S = 3/2$, Mn^{3+} с $S = 2$, Ti^{3+} с $S = 1/2$. В работе [6] приведены данные о температурной зависимости магнитной восприимчивости, полученной в магнитном поле 500 Э. Авторы наблюдали изменение наклона обратной магнитной восприимчивости около 250 К, провели аппроксимацию экспериментальных данных по закону Кюри–Вейсса в разных интервалах температур, оценили эффективные магнитные моменты, которые составили $4.85\mu_B$ и $4.18\mu_B$ в интервале температур от 150 до 250 К и от 250 до 350 К, соответственно. Также стоит отметить, что все значения постоянной Кюри–Вейсса в [6] являются высокими и отрицательными –336 и –417 К в диапазонах от 150 до 250 и от 250 до 350 К, соответственно. Среднее значение полученных в [6] величин согласуется с нашими экспериментальными данными. Небольшие расхождения между литературными данными и полученными в нашей работе значениями мы связываем с особенностями синтеза образцов, и как следствие разными соотношениями между концентрациями трехвалентными и четырехвалентными ионами марганца и титана в образцах. Необходимо отметить, что при температуре $T = 12$ К в кривой магнитной восприимчивости наблюдается излом, природу которого будем обсуждать ниже, совместно с данными по удельной теплоемкости. Содержание ионов марганца и титана в трехвалентном состоянии приводит в структуре перовскита к

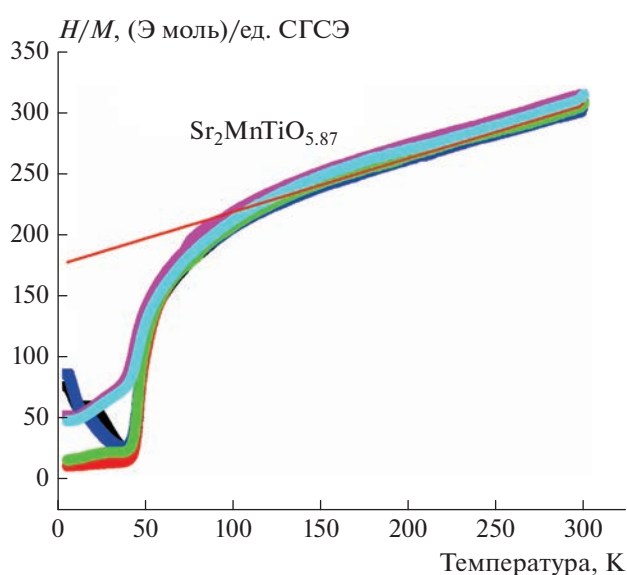


Рис. 2. Температурные зависимости отношения обратной намагниченности к магнитному полю в керамике $Sr_2MnTiO_{5.87}$ в двух режимах: FC и ZFC, измеренные в магнитных полях 500, 1000 и 10000 Э.

большому зарядовому дисбалансу и необходимости компенсации избыточного отрицательного заряда ионов Mn^{3+} и Ti^{3+} (по отношению к Mn^{4+} и Ti^{4+}) кислородными вакансиями. Такое количество вакансий подтверждается термогравиметрическим анализом. Метод синтеза допускает восстановление части ионов марганца, отчасти ионов титана, можно ожидать, что ионы марганца могут восстанавливаться до состояния Mn^{2+} со спином $5/2$, которые в соединении $SrTiO_3$ могут замещать позицию стронция, что не требует зарядовой компенсации. Анализ замещения Mn в $SrTiO_3$ выполнен в работе [8], где изучали механизм замещения ионами марганца А- и В-позиций и установили сильное влияние температуры обработки, парциального давления кислорода и нестехиометрии на магнитные свойства $SrTiO_3$, легированного ионами марганца. Магнитные аномалии наблюдаются только для образцов, в которых Mn смещен в пределах катионной подрешетки перовскита $SrTiO_3$, из-за неправильной обработки материала, вызывающее изменение валентного состояния Mn, что приводит к образованию структурных дефектов и неровности, связанные с сегрегацией и зарождением магнитных частиц. Авторы установили, что только при 5% Mn легирования перовскита $SrTiO_3$ измерения FC намагниченности показали небольшой скачок около 45 К. Эта температура совпадает с температурой ферромагнитного перехода Mn_3O_4 [9] и указывает на то, что данная особенность возникает из-за незначительного количества остаточного Mn_3O_4 .

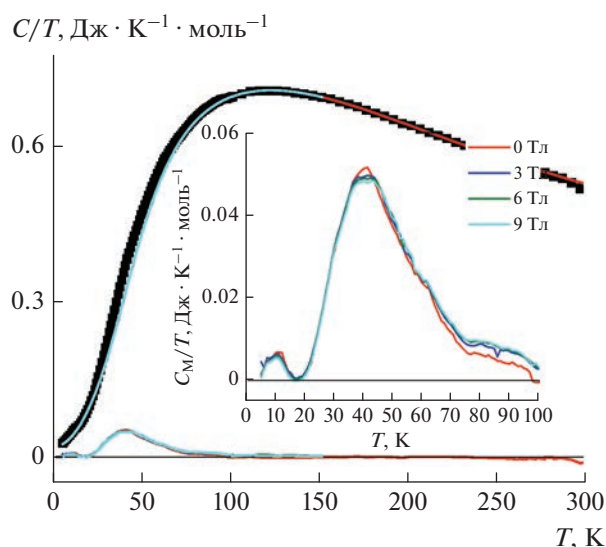


Рис. 3. Температурная зависимость удельной теплоемкости, измеренная в керамике $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{5.87}$ в магнитных полях 0, 3, 6 и 9 Тл. Символы — экспериментальные значения, а сплошная линия — теоретическое описание см. текст.

Удельную теплоемкость в керамике $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_6$ измеряли релаксационным методом с использованием РРМС-9 в диапазоне температур $1.8 < T < 300$ К в нулевом магнитном поле. На рис. 3 построена зависимость отношения удельной теплоемкости к температуре $C(T)/T$ как функция температуры для керамики $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{5.87}$. Исследования термодинамических свойств показали, что при 300 К удельная теплоемкость составляет $200 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ все еще значительно ниже ожидаемого высокотемпературного значения $3R s = 249.3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, где R обозначает универсальную газовую постоянную, а s — количество атомов на формульную единицу, для фононного вклада, заданного законом Дюлонга—Пти, что указывает на вклад в фононную плотность состояний высоколежащих решеточных мод.

Мы предполагаем, что удельная теплоемкость описывается тремя вкладами $C = C_{\text{latt}} + C_M + \gamma T$. Первый — это вклад решетки C_{latt} , обусловленный акустическими и оптическими фононами, второй — это магнитный вклад C_M , соответствующий тепловой заселенности возбужденных магнитных состояний и линейный вклад, природу которого обсуждаем ниже. Вклад решетки C_{latt} был аппроксимирован, следуя стандартным процедурам [7] с минимизированным набором параметров подгонки, используя только сумму одного изотропного вклада Дебая (C_D), учитывающего 3 ветви акустических фононов, и три изотропных вклада Эйнштейна (C_{E1} , C_{E2} , C_{E3}).

$$C_{\text{latt}} = a_D C_D + a_{E1} C_{E1} + a_{E2} C_{E2} + a_{E3} C_{E3}. \quad (1)$$

Для дальнейшего уменьшения количества параметров аппроксимации соотношение между этими членами было установлено равным $\alpha_D : \alpha_{E1} : \alpha_{E2} : \alpha_{E3} = 1 : 3 : 3 : 3$, чтобы учесть $3s = 30$ степеней свободы на формульную единицу. Весовое распределение между оптическими вкладами выбрано таким образом, чтобы степени свободы были равномерно распределены между высшими модами Эйнштейна. Полученная кривая подгонки (сплошная линия на рис. 3) описывает экспериментальные данные удовлетворительно. Для соответствующих температур Дебая и Эйнштейна мы получили: $\theta_D = 217 \text{ К}$, $\theta_{E1} = 275 \text{ К}$, $\theta_{E2} = 615 \text{ К}$, $\theta_{E3} = 2000 \text{ К}$ для керамики $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{5.87}$. Как можно видеть, существование высокочастотных режимов при 2000 К хорошо согласуется с тем фактом, что экспериментальная величина удельной теплоемкости приближается к значению, задаваемому законом Дюлонга—Пти только намного выше комнатной температуры. Параметр линейного вклада по температуре равен $\gamma = 0.02 \pm 0.005 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)$. Магнитный вклад в удельную теплоемкость C_M был получен как разница между экспериментальными измерениями и рассчитанными вкладами линейным и решетки $C_M = C_{\text{exp}} - C_{\text{latt}} - \gamma T$. На вставке к рис. 3 представлен магнитный вклад в удельную теплоемкость.

В кривой магнитного вклада $C_M(T)/T$ керамики $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{5.87}$ максимумы магнитного вклада наблюдались при $T = 12$ и 43 К . Полученные значения совпадают с соответствующими аномалиями в температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости, измеренной в режиме ZFC при 500 и 1000 Э.

Основной вклад в удельную теплоемкость при температурах ниже 10 К задается линейной функцией по температуре γT . Ранее линейную зависимость удельной теплоемкости при низких температурах наблюдали в двойных перовскитах $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{Te}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_6$, $\text{Sr}_2\text{CuTeO}_6$ и Sr_2CuWO_6 , где полученные параметры γ составили 54.2(5), 2.2(2) и 0.7(4) мДж/(моль · К²) [10], соответственно. При этом отмечают, что полученное значение γ в $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{Te}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_6$ достаточно большое для изолятора без свободных электронов. Существует две основные возможности для описания линейного вклада в удельную теплоемкость изолятора. В отсутствие спиновой щели в квантовой спиновой жидкости линейный вклад возникает в результате коллективных возбуждений запутанных спинов [11]. С другой стороны, линейный вклад в удельную теплоемкость также является архетипической особенностью спиновых стекол, где ассоциируется с внутренним спиновым беспорядком [12]. Для определения природы фазового перехода необходимо рассмотреть, как меняется поведение линейного вклада в удельную теплоемкость при наложении внешнего магнитного поля. По-

этому мы провели измерения температурной зависимости удельной теплоемкости керамики $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{5.87}$ в магнитном поле $\mu_0 H = 9$ Тл и обнаружили, что величина γ линейного вклада идентична полученному значению в нулевом магнитном поле. Это отсутствие зависимости от магнитного поля исключает состояние спинового стекла, поскольку как удельная теплоемкость, так и величина γ , зависят от приложенного магнитного поля в спиновых стеклах [10]. Отсутствие зависимости от магнитного поля указывает на то, что линейный вклад в удельную теплоемкость может быть связан с фермионной плотностью состояний, как это имеет место в квантовых спиновых жидкостях. Квантовые спиновые жидкости (QSL) представляют собой состояние материи, в котором спины сильно запутаны, но не упорядочиваются и не замерзают даже в пределе нулевой температуры. Одним из подходов получения соединений с квантовой жидкостью является введение геометрических фрустраций в систему для усиления квантовых флуктуаций, поэтому магнитные обменные взаимодействия не могут быть выполнены одновременно между различными узлами решетки, и статический магнитный порядок запрещен. С другой стороны, в температурной зависимости намагниченности при 12 К наблюдается небольшой пик, что противоречит переходу в состояние спиновой жидкости. Предполагаем, что в керамике $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{5.87}$ ниже 12 К наблюдается антиферромагнитное упорядочение. Для однозначного определения природы магнитного фазового перехода необходимы дальнейшие исследования намагниченности на переменном токе.

Природу магнитных фазовых переходов в керамике $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_6$ обсуждали в [6]. АС намагниченности при низких температурах была измерена как функция температуры, где в реальной части намагниченности четко были зарегистрированы два максимума при 41.2 и 18.1 К, тогда как данные для M'' не приведены. В то время как максимум при 18.1 К меняется в зависимости от частоты воздействия, что характерно для фрустрированных магнитных систем, а максимум при 41.2 К не смещается при увеличении частоты воздействия. Фазовый переход при 41.2 в керамике $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_6$ авторы [6] связывают с присутствием небольшого количества Mn_3O_4 .

Проведенные нами эксперименты свидетельствуют о ферромагнитном упорядочении при 43 К, с другой стороны, природа магнитного фазового перехода при 12 К требует дальнейших исследований.

Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' на разных частотах показаны на рис. 4. Показано, что частотная зависимость существенно зависит от температуры; ϵ' практически не меняется при

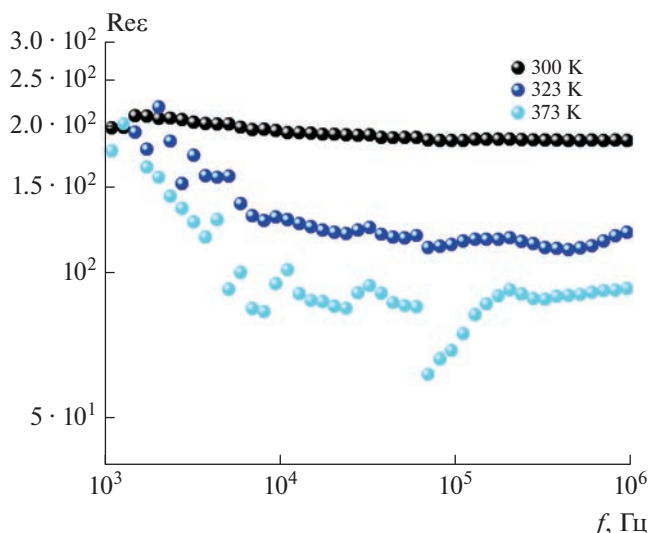


Рис. 4. Зависимость реальной части диэлектрической восприимчивости от частоты в $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{5.87}$.

300 К, тогда как при повышении температуры до 323 К ϵ' уменьшается примерно в два раза в диапазоне частот от 1 до 10 кГц. Следует подчеркнуть, что абсолютное значение реальной части диэлектрической проницаемости сильно зависит от размера кристаллитов керамики и количественного соотношения между Mn^{3+} и Mn^{4+} в $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_6$. В работе [6], где размеры кристаллитов составляли 50 нм, диэлектрическая восприимчивость достигала гигантских значений 10^5 при 700 К, а при комнатной температуре составила $5 \cdot 10^3$ и практически не менялась с частотой. С другой стороны, в монокристалле $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_{6-\delta}$, выращенном методом оптической зонной плавки, диэлектрическая проницаемость составляла около 10^4 при комнатной температуре [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены измерения намагниченности, удельной теплоемкости и диэлектрической восприимчивости керамики $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_{5.87}$. Совместный анализ эффективного магнитного момента и термогравиметрический анализ показали, что в образце присутствуют ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} , Ti^{3+} и Ti^{4+} в соотношении как 0.2 к 0.8, соответственно. Полученная отрицательная температура Кюри–Вейсса -400 К говорит о преобладании антиферромагнитного характера обменных взаимодействий между спинами ионов марганца и титана. Параметр фрустрации равный отношению температуры Кюри–Вейсса к температуре упорядочения составил $f = |\Theta_{CW}|/T_N = 9.3$. В температурных зависимостях магнитной восприимчивости и удельной магнитной теплоемкости наблюдаются

изломы при $T = 12$ и 43 К. Природа магнитного перехода при $T = 12$ К обсуждается, а при $T = 43$ К обусловлен переходом из парамагнитного состояния в ферромагнитно упорядоченное.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-42-02014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sarma D., Sampathkumaran E., Ray S. et al.* // Solid State Commun. 2000. V. 114. P. 465.
2. *Kumar S., Giovannetti G., van den Brink J., Picozzi S.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. Art. No. 134429.
3. *Vasala S., Karppinen M.* // Progr. Solid State Chem. 2015. V. 43. No. 1–2. P. 1.
4. *Demazeau G., Siberchicot B., Matar S. et al.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 4617.
5. *Meetei O.N., Erten O., Mukherjee A. et al.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. Art. No. 165104.
6. *Alvarez-Serrano I., Angeles Arillo M., Garcia-Hernandez M. et al.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2010. V. 93. P. 2311.
7. *Popov D.V., Gavrilova T.P., Gilmudinov I.F. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2021. V. 148. Art. No. 109695.
8. *Valant M., Kolodiazny T., Arcon I. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. No. 10. P. 2114.
9. *Tackett R., Lawes G., Melot B.C. et al.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. Art. No. 024409.
10. *Mustonen O., Vasala S., Sadrollahi E. et al.* // Nature Commun. 2018. V. 9. Art. No. 1085.
11. *Clark L., Orain J.C., Bert F. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. Art. No. 207208.
12. *Mydosh J.A.* // Rep. Progr. Phys. 2015. V. 78. Art. No. 052501.
13. *Murugesan G., Nithya R., Kalainathan S.* // J. Cryst. Growth. 2020. V. 530. Art. No. 125179.

Magnetic and dielectric properties double perovskite $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{5.87}$

R. M. Eremina^{a, *}, T. I. Chupakhina^b, R. G. Batulin^c, D. V. Popov^a,
Yu. A. Deeva^b, A. A. Mirzorakhimov^d

^a Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center

“Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, 420029 Russia

^b Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620990 Russia

^c Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

^d Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia

*e-mail: REremina@yandex.ru

Magnetic and dielectric properties of $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{5.87}$ double perovskite have been studied. Magnetic phase transitions were observed at 12 and 43 K in the FC and ZFC curves of magnetization and magnetic heat capacity, the nature of which is being discussed. From the analysis of the lattice contribution to the specific heat, the Debye and Einstein temperatures were determined, which were $\theta_D = 217$ K, $\theta_{E1} = 275$ K, $\theta_{E2} = 615$ K, $\theta_{E3} = 2000$ K.

УДК 539.216.2:537.62

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ МАГНИТНОЙ ПЛЕНКИ НА ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ЧАСТОТНО-МОДУЛИРОВАННОГО СИГНАЛА

© 2023 г. Ф. Ф. Асадуллин¹, *, Д. А. Плешев^{1, 2}, В. С. Власов², В. И. Щеглов³

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова”,
Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина”, Сыктывкар, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук”, Москва, Россия
*E-mail: aff@sfi.komi.com

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Показана возможность использования магнитострикционного преобразователя для детектирования частотно-модулированного СВЧ-сигнала. Рассмотрены колебания намагниченности и упругие колебания ферритовой пленки с кристаллографической анизотропией. Анализируется влияние ориентации кристаллографической ячейки на динамику магнитоупругой системы, установление различных мод колебаний и процесс детектирования.

DOI: 10.31857/S0367676522700673, EDN: HGHRMU

ВВЕДЕНИЕ

Более полувека магнитострикционные преобразователи на основе ферритовых материалов используются для генерации ультразвуковых колебаний и находят применение в ультразвуковой технике, дефектоскопии и акустоэлектронике [1, 2]. Синтезирование железоиттриевого граната, благодаря целому набору уникальных свойств, в том числе узкой линии ФМР, высокой акустической добротности, низкому затуханию спиновых волн и высокой температуре Кюри, позволили создать широкий ряд магнитоакустических устройств, обеспечивающих высокую эффективность в диапазоне СВЧ [3, 4]. Использование геометрии нормально намагниченной тонкой пластины позволило увеличить мощность возбуждаемых гиперзвуковых колебаний и избежать возбуждения обменных спиновых волн [5–7].

В последнее время внимание исследователей обращено как на возбуждение спиновых волн за счет магнитострикции в схеме “накачки-зонда” при воздействии на ферритовую пленку мощным импульсом света от фемтосекундного лазера [8, 9], так и на традиционную обработку аналоговых сигналов СВЧ диапазона [10].

В работах [11, 12] рассмотрена возможность использования таких преобразователей для детектирования СВЧ сигналов, модулированных по амплитуде, а в работе [13] подобная задача рассмотрена для случая частотной модуляции в линейном режиме, то есть для случая малой амплитуды сигнала.

В настоящей работе рассмотрено влияние кристаллографической анизотропии ферритовых пленок на детектирование частотно-модулированного сигнала высокого уровня, то есть в условиях сильной нелинейности.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В качестве детектора переменного частотно-модулированного магнитного поля используем плоскостепенную монокристаллическую пленку ЖИГ. Декартову систему координат выберем таким образом, чтобы ее начало располагалось в центре пленки, плоскость Oxy лежала в плоскости пленки, а поверхности пленки имели координаты $z = \pm d/2$, где d – толщина пленки. Поместим пленку в постоянное магнитное поле $\vec{H}_0$, направленное в положительном направлении оси Oz . Пере-

менное частотно-модулированное магнитное поле $\vec{h}$ лежит в плоскости пленки.

Полную плотность энергии ферромагнитной пленки U в магнитном поле $\vec{H} = \{h_x, h_y, H_0\}$ определим как сумму энергий диполь-дипольного взаимодействия, зеемановской энергии, энергии кубической анизотропии, магнитоупругой и упругой энергий:

$$U = U_{dd} + U_{ze} + U_{an} + U_{me} + U_e. \quad (1)$$

Эффективное поле будет определяться как:

$$\vec{H}_{eff} = -\frac{\partial U}{\partial \vec{M}}. \quad (2)$$

Динамика намагниченности будет определяться уравнением Ландау–Лифшица с диссипативным членом в форме Гильберта:

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -|\gamma| [\vec{M} \times \vec{H}_{eff}] + \frac{\alpha}{M} \left[\vec{M} \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \right], \quad (3)$$

где $\vec{M}$ – вектор намагниченности образца, γ – гиромагнитная постоянная, α – параметр магнитного затухания, M – модуль вектора намагниченности.

Упругие колебания будут определяться уравнением:

$$\frac{\partial^2 u_{x,y}}{\partial t^2} = -2\beta \frac{\partial u_{x,y}}{\partial t} + \frac{c_{44}}{\rho} \frac{\partial^2 u_{x,y}}{\partial z^2}, \quad (4)$$

где u_i – компонента упругого смещения, ρ – плотность материала пленки, β – параметр упругого затухания, c_{44} – константа (модуль) упругости.

Компоненты тензора деформаций равны:

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right), \quad (5)$$

где u_i – компоненты упругого смещения при $i = x, y, z$, x_k – координаты x, y, z .

Для снижения сложности решения задачи введем два упрощения:

1. прецессия намагниченности однородна в объеме пленки и не зависит от координат;
2. продольные упругие колебания вдоль оси Oz не связаны с колебаниями намагниченности, т.е. $u_z = 0$.

Частотная модуляция для возмущающего переменного магнитного поля вводится в классическом виде [13]:

$$h_x = h_0 \sin[2\pi f_0 t + C_m \sin(2\pi f_m t)], \quad (6)$$

$$h_y = -h_0 \cos[2\pi f_0 t + C_m \sin(2\pi f_m t)], \quad (7)$$

где C_m – коэффициент модуляции или, по аналогии с амплитудной модуляцией, глубина модуля-

ции, f_0 – несущая частота, f_m – частота модуляции. При этом девиация частоты равна:

$$\Delta f = C_m f_m. \quad (8)$$

Материальные параметры пленки соответствуют железоиттриевому гранату: намагниченность насыщения $M_0 = 139$ Гс, константа магнитоупругого взаимодействия $B_2 = 6.96 \cdot 10^6$ эрг $\cdot$ см $^{-3}$, константа (модуль) упругости $c_{44} = 7.64 \cdot 10^{11}$ эрг $\cdot$ см $^{-3}$. Параметры диссипации магнитной и упругой подсистемы взяты равными $\alpha = 0.02$ и $\beta = 2 \cdot 10^8$ с $^{-1}$ соответственно, что больше реальных значений, но обеспечивает быструю релаксацию магнитной и упругой подсистем. Напряженность постоянного магнитного поля $H_0 = 2750$ Э. Напряженность переменного магнитного поля принимает значения от 1 до 10^3 Э. При указанных параметрах частота ФМР пленки ЖИГ равна несущей частоте f_0 частотно-модулированного поля и составляет 2800 МГц, а частота модуляции f_m равна частоте акустического резонанса при толщине пленки 6.865 мкм, что соответствует 280 МГц. Коэффициент модуляции C_m принимает значения от 0.5 до 12 с шагом 0.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе рассмотрены три типа пленок: одна изотропная и две с кристаллографической анизотропией. Анизотропные пленки имеют ориентацию кристаллографической ячейки (далее – КЯ) [111] и [001].

Проведен анализ спектров колебаний и их разверток по времени для компоненты намагниченности m_x (рис. 1) и компоненты упругих колебаний u_x (рис. 2). Были выявлены пять различных режимов упругих колебаний, которые могут возникать при возбуждении пленки ЖИГ переменным частотно-модулированным магнитным полем.

Режим 1 – режим смещения нулевой линии. В данном режиме колебания намагниченности (рис. 1а) и упругие колебания (рис. 2а) представляют собой гармоническое колебание на несущей частоте возбуждения f_0 , нулевая линия которого осуществляет гармоническое колебание на частоте модуляции f_m . Упругие колебания следуют за колебаниями намагниченности в квазистатическом режиме, повторяя профиль колебаний и компоненты спектра.

Режим 2 – режим модуляции колебаний. Данный режим характеризуется периодическим изменением как амплитуды, так и фазы колебаний намагниченности (рис. 1б) и упругие колебания (рис. 2б), которые реализуются за счет периодического изменения мгновенной частоты и приводят к формированию амплитудно-частотных модулированных колебаний. Упругие колебания,

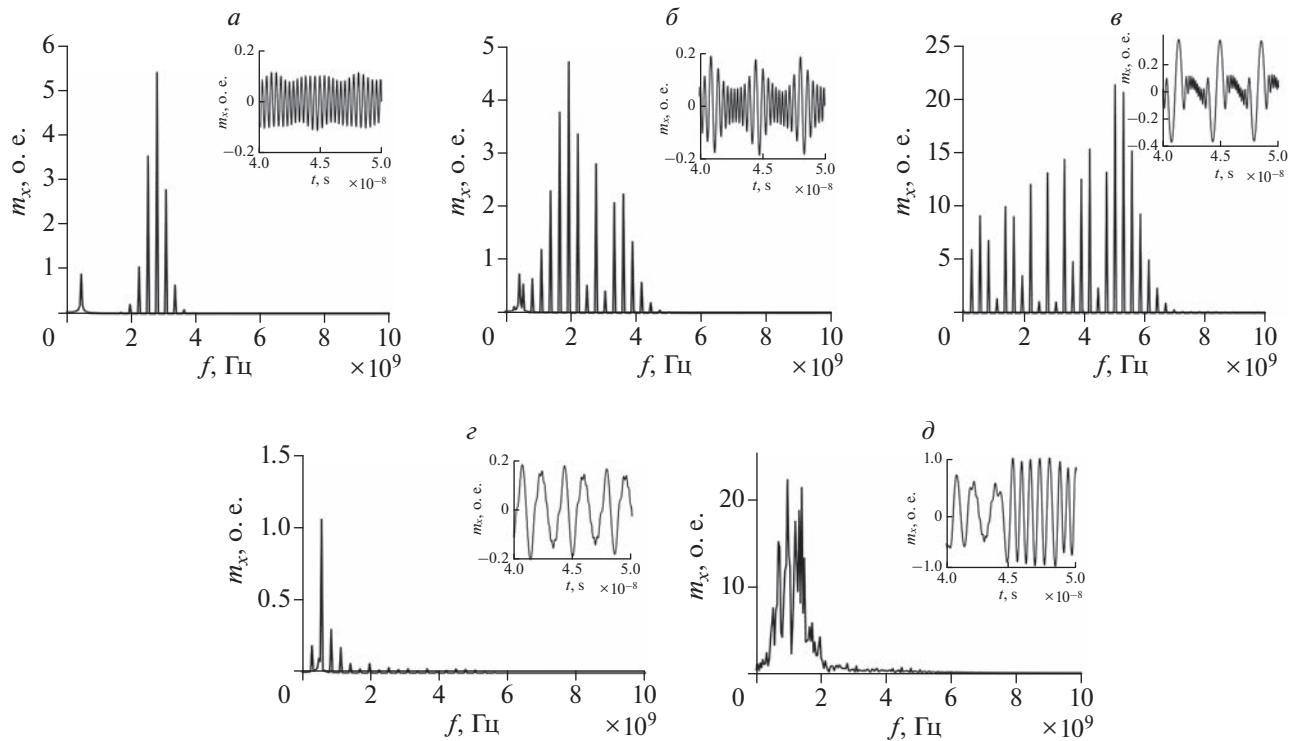


Рис. 1. Спектр и развертка по времени (врезка) колебаний компоненты намагниченности m_x . Напряженность переменного поля: $h_0 = 500$ Э (а, б, в, д), $h_0 = 100$ Э (з). Глубина модуляции: $C_m = 1$ (а), 4 (б), 8 (з, д), 10 (в). Изотропной пленке соответствуют эпюры (а, б), пленке с ориентацией КЯ [111] (в), пленке с ориентацией КЯ [001] (з, д).

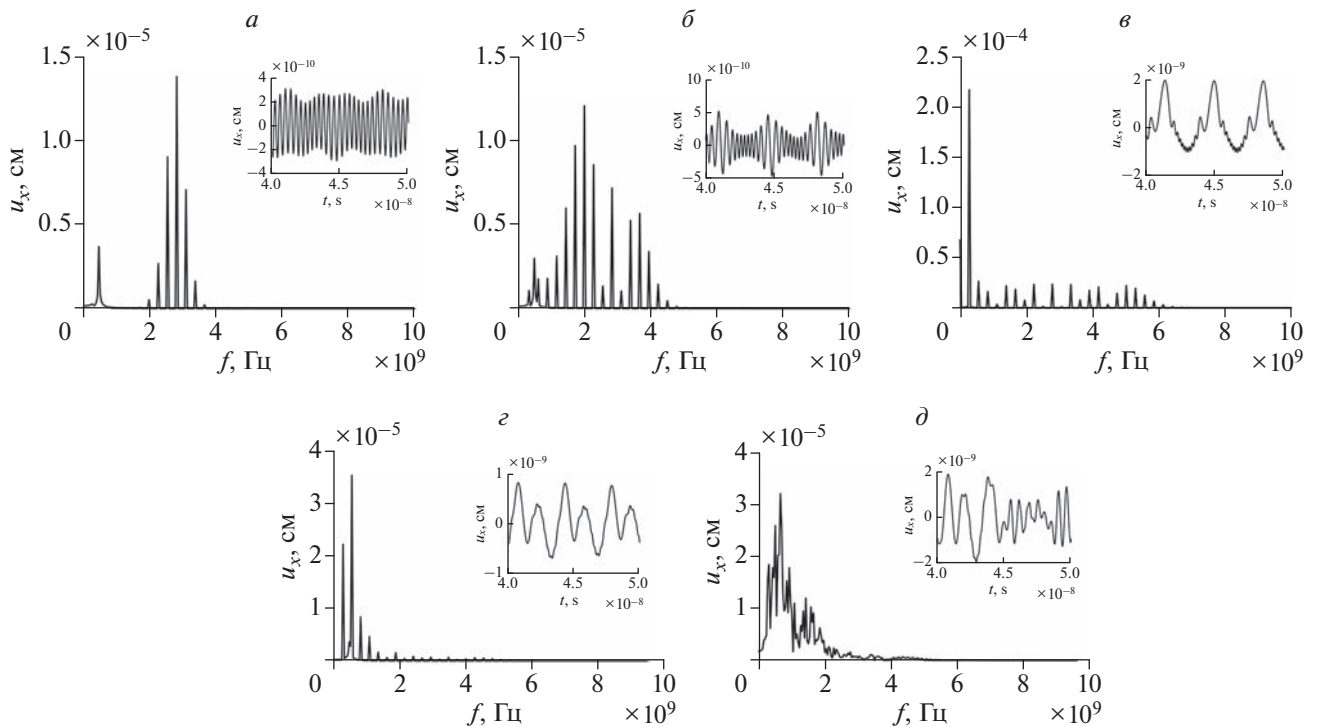


Рис. 2. Спектр и развертка по времени (врезка) колебаний компоненты упругого смещения u_x . Напряженность переменного поля: $h_0 = 500$ Э (а, б, в, д), $h_0 = 100$ Э (з). Глубина модуляции: $C_m = 1$ (а), 4 (б), 8 (з, д), 10 (в). Изотропной пленке соответствуют эпюры (а, б), пленке с ориентацией КЯ [111] (в), пленке с ориентацией КЯ [001] (з, д).

как и в режиме 1 следуют за колебаниями намагниченности. Развертки во времени колебаний компонент намагниченности и упругих колебаний представляют собой биения, реализующиеся с частотой модуляции f_m . При этом достижение максимальной амплитуды биениями сопровождается минимальной частотой колебаний, а минимальной амплитуды — максимальной частотой. Спектры колебаний намагниченности и упругих колебаний представляют собой несимметричный гауссиан со смещением в область низких частот (влево) экстремумом. Асимметрия спектра связана с возникновением паразитной амплитудной модуляции, что подтверждается графиком спектра, на котором область неустойчивости на несущей частоте $f_0 = 2.8 \cdot 10^9$ Гц сопровождается левой и правой боковыми составляющими, отстоящими от несущей частоты на частоту модуляции $f_m = 2.8 \cdot 10^8$ Гц.

Режим 3 — режим детектирования. Данный режим реализуется при значениях глубины модуляции $C_m > 4$. Колебания намагниченности в данном режиме, как и в режиме 2, реализуются в виде биений (рис. 1в). Однако их спектр также близок к несимметричному гауссиану, но уже со смещением в область высоких частот (вправо) экстремумом. Упругие колебания испытывают значительные изменения по сравнению с предыдущими режимами. Их амплитуда на частоте модуляции f_m увеличивается на порядок величины, а развертка во времени представлена большим по амплитуде гармоническим колебанием на частоте модуляции f_m , с малыми по амплитуде возмущениями (рис. 2в). Таким образом реализуется детектирование сигнала на частоте модуляции.

Режим 4 — режим детектирования с возбуждением колебаний на удвоенной частоте модуляции. Данный режим реализуется только при ориентации [001] кристаллографической ячейки и характеризуется тем, что и колебания намагниченности (рис. 1г), и упругие колебания (рис. 2г) осциллируют с большой амплитудой на удвоенной частоте модуляции $2f_m = 5.6 \cdot 10^8$ Гц, а колебания на частоте модуляции f_m могут быть равными им по амплитуде или меньше. При этом область неустойчивости спектров колебаний смещается в низкочастотную область.

Режим 5 — режим хаотизации колебаний (рис. 1д и 2д). Данный режим характеризуется непрерывным спектром в области частот ниже частоты возбуждения, что соответствует невозможности установления колебательного режима. Режим является сильно нелинейным и реализуется при больших значениях глубины модуляции C_m и амплитуды напряженности переменного магнитного поля h_0 .

На рис. 3 представлены зависимости реализации режимов упругих колебаний от глубины модуляции C_m и напряженности переменного магнитного поля h_0 для изотропной пленки (рис. 3а) и пленок с ориентацией КЯ [111] (рис. 3б) и [001] (рис. 3в). Отметим также, что в работе [13] показано, что при возбуждении тонкопленочных магнитоэлектрических преобразователей частотно-модулированным магнитным полем с большими амплитудами имеет место нелинейность не по амплитуде, а по девиации частоты возбуждающего сигнала. Это, как следует из (8), можно интерпретировать как нелинейности по глубине модуляции.

Из рис. 3 видно, что смена режимов приоритетно определяется значением глубины модуляции, т.к. границы смены режимов в большей степени ориентированы горизонтально. Однако границы существенно нелинейных режимов, таких как режим 5, зависят также от амплитуды напряженности поля.

Режим смещения нулевой линии (режим 1) реализуется для всех рассматриваемых амплитуд магнитного поля в диапазоне глубин модуляции $0.5 < C_m < 1.5$ (рис. 3а и 3в). Исключение представляет пленка с ориентацией КЯ [111], для которой верхняя граница глубины модуляции для данного режима составляет $C_m = 3.5$ (рис. 3б). Такое смещение границы режима определяется распределением энергии кристаллографической анизотропии от направления в кубической решетке. Вектор намагниченности под воздействием поля анизотропии совершает ориентационный переход к энергетически более выгодным состояниям, расположенным под углом к оси Oz , обеспечивая большие по амплитуде колебания намагниченности и упругие колебания на несущей частоте.

Режим 2 (режим модуляции) является переходным между режимом смещения нулевой линии и режимом детектирования. Для изотропной пленки и пленки с ориентацией КЯ [001] увеличение глубины модуляции и, следовательно, увеличение девиации частоты не оказывает значительного влияния на низкочастотную область спектра колебаний, как видно из рис. 3в, 3г. Однако в случае ориентации КЯ [111] поле анизотропии способствует увеличению амплитуды колебаний намагниченности во всем диапазоне частот, что определяет скачек через режим 2, область реализации которого смещается к низким амплитудам поля до $h_0 = 25$ Э (рис. 3б).

Режим детектирования (режим 3) является основным для пленок с ориентацией КЯ [111] для глубины модуляции $C_m > 3.5$, т.к. соответствует сваливанию траектории прецессии в потенциальные ямы поля анизотропии (рис. 3б). Однако для изотропных пленок в границах режима детектирования располагается режим хаотизации (рис. 3а),

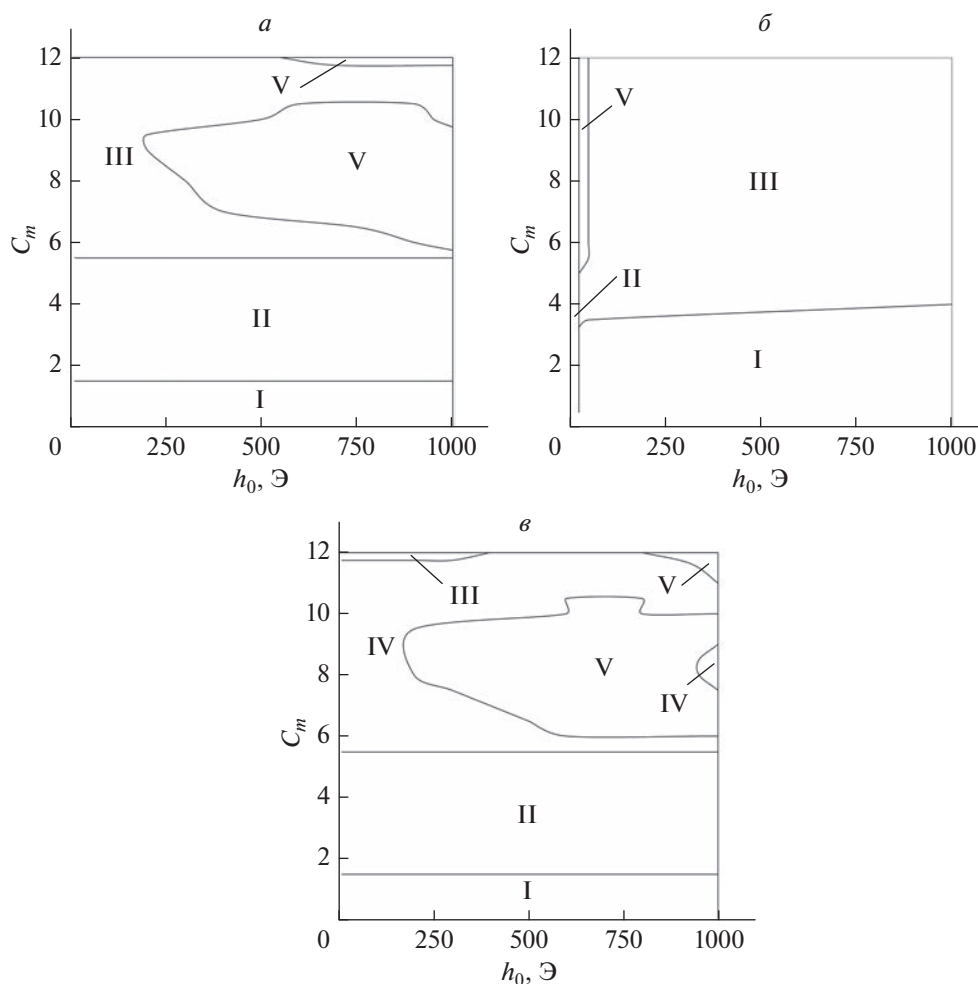


Рис. 3. Зависимость реализации режимов упругих колебаний от глубины модуляции C_m и амплитуды напряженности переменного магнитного поля h_0 : изотропная пленка (*a*), анизотропная пленка с ориентацией КЯ [111] (*б*) анизотропная пленка с ориентацией КЯ [001] (*в*). Римские цифры соответствуют номеру режима.

существенно ограничивающий возможности применения подобных пленок для детектирования частотно-модулированного сигнала при напряженностях поля $h_0 > 250$ Э. Для пленок с ориентацией КЯ [001] данный режим является несущественным, т.к. реализуется только при значениях глубины модуляции $C_m > 11.5$ и напряженности магнитного поля $h_0 < 450$ Э (рис. 3*в*).

Режим 4 реализуется только в пленках с ориентацией КЯ [001] (рис. 3*в*). В данном режиме колебания намагниченности и упругие колебания являются нелинейными как по амплитуде, так и по глубине модуляции, благодаря чему возбуждаются комбинационные колебания на удвоенной частоте модуляции, соответствующей $2f_m = f_0 - 8f_m = 5.6 \cdot 10^8$ Гц. Подробный анализ условий реализации данного режима остается вне рамок данной статьи и требует дополнительного исследования.

Режим возбуждения хаотических колебаний (режим 5), характерный для изотропных пленок (рис. 3*а*) и пленок с ориентацией КЯ [001] (рис. 3*в*), обусловлен в первую очередь частотной модуляцией регистрируемого сигнала, которая периодически выводит магнитную подсистему пленки из состояния ФМР, что приводит к периодическому срыву установления режима и хаотизации колебаний вектора намагниченности, что в свою очередь обуславливает хаотизацию динамики упругой подсистемы. При этом следует учитывать, что генерация таких колебаний возможна только в сильно нелинейном случае как по глубине модуляции $6 < C_m < 10.5$, так и по амплитуде напряженности намагниченности переменного магнитного поля $h_0 > 250$ Э.

Рассмотрим зависимость амплитуд упругих колебаний от глубины модуляции и напряженности переменного магнитного поля, представленную на рис. 4. Из рисунка видно, что для всех ти-

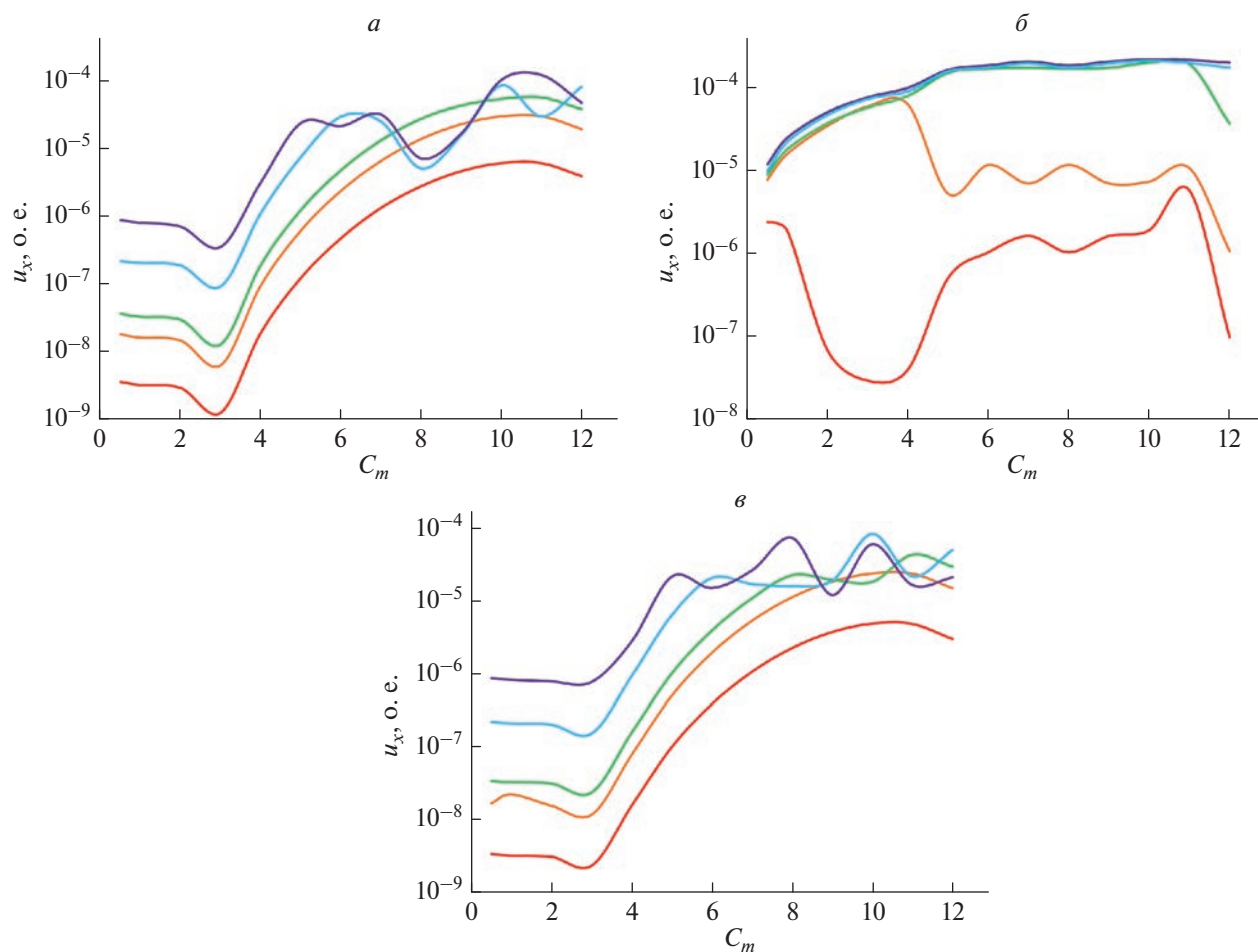


Рис. 4. Зависимость амплитуды упругих колебаний от глубины модуляции и напряженности переменного магнитного поля: изотропная пленка (а), анизотропная пленка с ориентацией КЯ [111] (б), анизотропная пленка с ориентацией КЯ [001] (в). Напряженность переменного поля: красная линия – $h_0 = 10$ Э, оранжевая – $h_0 = 50$ Э, зеленая – $h_0 = 100$ Э, голубая – $h_0 = 500$ Э, фиолетовая – $h_0 = 1000$ Э.

пов пленок амплитуда напряженности переменного поля $h_0 \approx 100$ Э является нерезкой границей перехода от нелинейных к сильно нелинейным режимам, т.е., характеристики упругих колебаний начинают зависеть не только от глубины модуляции, но и от напряженности переменного поля.

Еще одной границей качественной смены характеристик упругих колебаний для изотропных пленок и пленок с ориентацией КЯ [001] при возбуждении переменным магнитным полем с напряженностью до $h_0 < 100$ Э является глубина модуляции $C_m = 3$ (рис. 4а и 4в). Дальнейшее увеличение глубины модуляции вызывает плавное увеличение амплитуд упругих колебаний до глубины модуляции $C_m = 10.5$. Продолжающееся увеличение глубины модуляции приводит к уменьшению амплитуды упругих колебаний. При этом глобальный максимум и некоторая его окрестность для представленных кривых соответствуют режиму детектирования.

Увеличение напряженности переменного поля для изотропных пленок и пленок с ориентацией КЯ [001] приводит к появлению более сложных зависимостей амплитуды упругих колебаний от глубины модуляции. Локальные минимумы и прилегающая область на кривых, соответствующих напряженности переменного магнитного поля $h_0 > 100$ Э, соответствуют режиму хаотизации колебаний, а локальные максимумы и прилегающая область – режиму детектирования или режиму детектирования с возбуждением колебаний на удвоенной частоте модуляции.

Иные зависимости наблюдаются для пленок с ориентацией КЯ [111]. Из рис. 4б видно, что наличие большого количества локальных экстремумов соответствует режимам, реализующимся при низких амплитудах напряженности переменного поля $h_0 < 100$ Э, что соответствует режимам модуляции и хаотизации. Еще одним отличием является отсутствие при напряженностях поля $h_0 > 100$ Э

на зависимостях амплитуд ярко выраженных глобальных и локальных экстремумов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована возможность детектирования частотно-модулированного сигнала с использованием магнитострикционного преобразователя, построенного на базе тонкой пленки ЖИГ. Рассматриваются изотропные пленки и пленки с кристаллографической анизотропией, соответствующие ориентациям КЯ [111] и [001]. Для этих пленок выявлены пять режимов упругих колебаний, реализация которых зависит от параметров возбуждения, а именно от напряженности переменного магнитного поля и глубины модуляции.

Выявлено, что ферритовые пленки с ориентацией КЯ [001] не пригодны в качестве демодуляторов частотно-модулированного сигнала, т.к. область реализации режима модуляции в чистом виде крайне узка. Изотропные пленки также имеют существенные ограничения в области амплитуд напряженностей переменного магнитного поля $h_0 > 250$ Э, в связи с возникновением сильно нелинейного режима хаотизации.

Наиболее эффективными при детектировании частотно-модулированного сигнала являются анизотропные пленки с ориентацией КЯ [111]. Они имеют широкую область параметров возбуждения, позволяющих реализовать режим детектирования в чистом виде с возбуждением упругих колебаний большой амплитуды на частоте модуляции.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-72-20048).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голямина И.П. Физика и техника мощного ультразвука. Кн. 1. Источники мощного ультразвука. М.: Наука, 1967. С. 111.
2. Comstock R.L., LeCraw R.C. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. No. 10. P. 3022.
3. Eshbach J.R. // JAP. 1963. V. 34. No. 4. P. 1298.
4. Schlömann E., Joseph R.I., Kohane T. // Proc. IEEE. 1965. V. 53. No. 10. P. 1495.
5. Семенцев Д.И., Шутый А.М. // УФН. 2007. Т. 177. № 8. С. 831; Sementsov D.I., Shutyi A.M. // Phys. Usp. 2007. V. 50. P. 793.
6. Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Темирязов А.Г., Тихомирова М.П. // ФТТ. 2000. Т. 42. № 6. С. 1062; Gulyaev Yu.V., Zil'berman P.E., Temiryazev A.G., Tikhomirova M.P. // Phys. Solid State. 200. V. 42. No. 6. P. 1094.
7. Kirushev M.S., Vlasov V.S., Kotov L.N. et al. // Solid State Phenom. 2015. V. 233–234. P. 73.
8. Chang C.L., Tamming R.R., Broomhall T.J., Janusonis J. // Phys. Rev. Appl. 2018. V. 10. No. 3. Art. No. 034068.
9. Wei-Gang Yang, Holger Schmidt // Appl. Phys. Rev. 2021. V. 8. Art. No. 021304.
10. Локк Э.Г., Герус С.В., Анненков А.Ю. // Радиотехн. и электрон. 2018. Т. 63. № 10. С. 1089; Lokk E.G., Gerus S.V., Annenkov A.Yu. // J. Commun. Technol. Electron. 2018. V. 63. No. 10. P. 1197.
11. Чупров И.А., Асадуллин Ф.Ф., Плешев Д.А. и др. // Челябин. физ.-мат. журн. 2021. Т. 6. № 2. С. 237.
12. Плешев Д.А., Асадуллин Ф.Ф., Власов В.С. и др. // Физ. мет. и металловед. 2022. Т. 123. № 3. С. 320; Pleshev D.A., Asadullin F.F., Vlasov V.S. et al. // Phys. Metal. Metallogr. 2022. V. 123. No. 3. P. 276.
13. Власов В.С., Плешев Д.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // Журн. радиоэлектрон. 2020. № 7. С. 8.

The influence of magnetic film anisotropy on the frequency-modulated signal detection

F. F. Asadullin^{a, *}, D. A. Pleshev^{a, b}, V. S. Vlasov^b, V. I. Shcheglov^c

^a Saint Petersburg State Forestry University, St. Petersburg, 194021 Russia

^b Syktyvkar State University, Syktyvkar, 167001 Russia

^c Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 125009 Russia

*e-mail: aff@sfi.komi.com

We studied the possibility of using a magnetostriction converter for detecting a microwave signal with frequency modulation. The magnetization vector and elastic displacement oscillations in a normally magnetized ferrite film with crystallographic anisotropy are considered. We analyzed the effect of crystallographic cell orientation on the nature of the magnetization dynamics and elastic displacement oscillations, the establishment of various oscillation modes, and the detection process.

УДК 537.632

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ МАГНИТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

© 2023 г. О. С. Иванова^{1, 2, *}, И. С. Эдельман¹, А. Э. Соколов^{1, 2}, Е. С. Светлицкий¹,
С. М. Жарков^{1, 2}, А. Л. Сухачев¹, Ч. Р. Лин³, Ю. Ж. Чэнь³

¹Институт физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук –
обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук”, Красноярск, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования
“Сибирский федеральный университет”, Красноярск, Россия

³Национальный университет Пиндун, Пиндун, Тайвань

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

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Наночастицы ядро-оболочка $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{C}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ синтезированы с помощью метода термического разложения и со-осаждения, и охарактеризованы с помощью рентгеновской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и магнитометрии. Показано, что магнитное ядро всех наночастиц является нанокристаллическим магнетитом Fe_3O_4 , а оболочка аморфным углеродом или оксидом кремния толщиной около 8 нм. Основное внимание уделялось адсорбционным свойствам наночастиц относительно четырех красителей: метиленового синего, конго красного, эозина Y и родамина C. Выявлена высокая избирательность наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ по отношению к различным красителям.

DOI: 10.31857/S0367676522700685, EDN: HGIVMM

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные нано-материалы, характеризующиеся исключительными морфологическими, физическим и химическим свойствами, незаменимы в поиске новых решений технологических проблем, практически, во всех областях человеческой деятельности. Одной из угроз, стоящих перед человечеством, становится ухудшение качества воды, ее загрязнение отходами различных производств. Красители, примеси тяжелых металлов, болезнетворные бактерии составляют основную группу веществ, загрязняющих водную экосистему. Многие лаборатории в мире работают над созданием как можно более эффективных, недорогих в производстве материалов для очистки воды, способных выдерживать много циклов. Благодаря ряду преимуществ, например, большой площади поверхности, простоте функционализации, химической стабильности, магнитным свойствам и т.д., магнитные наночастицы (НЧ) являются ведущими кандидатами для удаления из водных растворов загрязняющих элементов, таких как тяжелые металлы [1–3], фармацевтические препараты [4–6], и различные красители

[7–10]. Синтетические красители составляют основную группу химических веществ, загрязняющих водную экосистему, именно они содержатся в стоках различных производств (текстильных, кожевенных, косметических, бумажных и др.). Красители делятся на три класса: анионные (кислотные); катионные (основные) и нейтральные (смесь кислотного и основного). Являясь стойкими органическими веществами и обладая хорошей растворимостью, красители представляют значительную опасность для водных живых организмов. Обычные очистные сооружения имеют низкую эффективность удаления растворимых красителей, что приводит к загрязнению водотоков и негативному воздействию на окружающую среду [11]. Важными преимуществами адсорбционного метода очистки сточных вод с помощью НЧ является простота магнитного извлечения частиц и регенерация адсорбционной способности за счет десорбции адсорбированных загрязнений на поверхности. Адсорбция красителя является результатом двух механизмов (адсорбции и ионного обмена) и зависит от многих факторов, таких как взаимодействие краситель/адсорбент, площадь поверхности адсорбента, размер частиц,

температура, pH и время контакта. Селективная адсорбция определенных загрязняющих веществ может быть достигнута за счет модификации поверхности НЧ и создания структур магнитное ядро-функциональная оболочка. Покрытие поверхности НЧ различными оболочками также повышает устойчивость их к агрегации и препятствует межчастичному взаимодействию. Изучение текущей литературы и реальных потребностей в очистке воды показывает необходимость интенсивного развития работ в этом направлении. Проблема заключается в том, что в НЧ, предназначенных для этих целей, должны сочетаться высокая адсорбционная емкость и магнитные свойства, необходимые для успешного удаления их из воды, т.е., достаточно большая величина намагниченности и, наоборот, малая величина коэрцитивной силы. Поэтому значение поисков все лучшего сочетания этих качеств невозможно переоценить.

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию адсорбции органических красителей катионных — метиленовый синий (МВ), родамин С (Rh С), и анионных — Конго красный (CR), и эозин Y (ЕоY), наночастицами магнетита Fe_3O_4 , покрытыми различными оболочками — С, С@С и SiO_2 .

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ХАРАКТЕРИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ

Исходные НЧ магнетита для структуры Fe_3O_4 @С были получены методом термического разложения. Сначала был синтезирован железо-олеатный комплекс в результате разложения на воздухе при 70°C в течение 4 ч олеата натрия и гексагидрата хлорида железа, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворенных в смеси спирта, де-ионизированной воды и н-гексана. Далее, полученный железо-олеатный комплекс смешивали с олеиновой кислотой (ОА), растворяли в 1-октадецене (ОДЭ), выдерживали на воздухе при 320°C в течение 3 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры. После остывания добавляли 500 мл этанола, и отделяли нижний слой, к которому добавляли н-гексан. Образовавшийся при этом черный осадок, который представлял собой наночастицы Fe_3O_4 , смешанные с остаточными продуктами реакции, отделяли с помощью магнитного поля, несколько раз промывали н-гексаном и сушили при 30°C в течение 6 ч.

Для получения Fe_3O_4 @С смесь НЧ Fe_3O_4 с глюкозой диспергировали в дистиллированной воде в ультразвуковой ванне в течение 15 мин, перемешивали в течение 30 мин, а затем герметизировали в автоклаве из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием. Автоклав нагревался до 200°C , выдерживался при этой температуре в течение

12 ч и затем охлаждался естественно до комнатной температуры. Образовавшийся продукт отделяли магнитным полем, промывали несколько раз в воде и этаноле, и высушивался при 60°C в течение 6 ч.

Для синтеза НЧ с двойной углеродной оболочкой в качестве исходных частиц использовались НЧ Fe_3O_4 @С, полученные в одностадийном процессе термического разложения смеси нонагидрата нитрата железа, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, олеиновой кислоты и олеиламина [12]. Полученные, таким образом НЧ покрывали второй углеродной оболочкой в глюкозе, растворенной в дистиллированной воде так же, как это было описано в предыдущем случае.

НЧ Fe_3O_4 @ SiO_2 были получены в двухстадийном режиме [13]. Сначала НЧ Fe_3O_4 получали соосаждением с использованием сульфата железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 и NaOH ; процесс перемешивания протекал при 90°C в потоке аргона в течение 1 ч; промывая этанолом. Покрытие НЧ магнетита оксидом кремния проводили по методу Штёбера [14]. Сначала НЧ Fe_3O_4 диспергировали в этаноле и выдерживали в водяной бане в течение 15 мин при обработке ультразвуком. Затем к суспензии НЧ медленно добавляли раствор аммония и тетраэтоксисилана $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, сокращенно TEOS. Полученные, таким образом НЧ Fe_3O_4 @ SiO_2 собирались постоянным NdFeB магнитом и промывались в этаноле. Таким образом, исследуемые НЧ отличались не только по типу немагнитной оболочки, но и по способу изготовления.

Кристаллическая структура полученных НЧ была изучена методом рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD 6000, Shimadzu (CuK α -излучение с длиной волны 1.54056 Å. Морфология была изучена с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при помощи микроскопа JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Зависимости намагниченности НЧ от внешнего магнитного поля были получены с помощью вибрационного магнитометра VSM 8604 (LakeShore Cryotronics). Спектры поглощения растворов красителей исследовались в кварцевой кювете с длиной оптического пути 5 мм на спектрометре кругового дихроизма UV/VIS СКД-2МУФ (ОЭП ИСАН, Москва, Россия).

Для изучения адсорбционной способности НЧ их диспергировали в водном растворе красителя определенной концентрации в ультразвуковой ванне в течение 10 мин. После НЧ удаляли из раствора с помощью магнитного поля и измеряли оптическое поглощение раствора на длинах волн, соответствующих максимумам поглощения красителей: 490 нм для ЕоY, 505 нм для CR, 664 нм для МВ и 550 нм для RhС. По изменению поглощения по отношению к поглощению исходного раствора

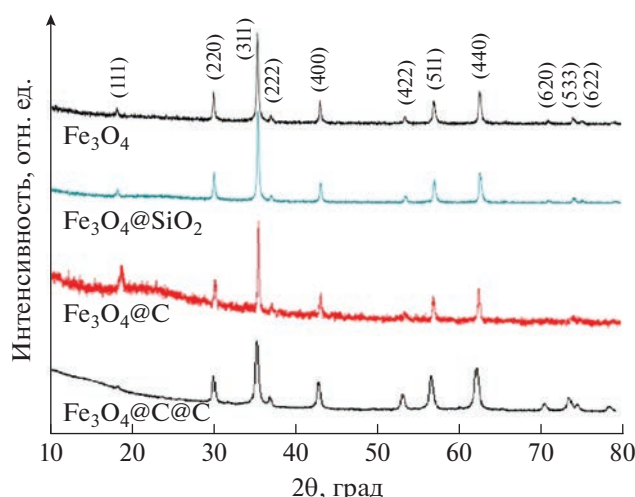


Рис. 1. Дифрактограммы образцов НЧ. Индексы характерных рефлексов магнетита Fe_3O_4 (Pdf Card № 04-002-3668) обозначены над верхней кривой для НЧ Fe_3O_4 .

определяли долю красителя, адсорбированного наночастицами за время их взаимодействия с красителем. Предварительно для каждого красителя получали градуировочные кривые зависимости интенсивности сигнала поглощения от концентрации красителя. Оставшийся раствор снова смешивали с магнитными частицами, и описанную процедуру повторяли несколько раз до тех пор, пока раствор не становился прозрачным. Адсорбционную емкость НЧ, q_t (мг/г), определяли по формуле:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}, \quad (1)$$

где C_0 и C_t — исходная и измеренная в любой момент времени концентрации красителя в растворе, V — объем раствора; m — масса навески НЧ, вводимой в раствор. Зависимость q_t от времени, называемая кинетической кривой, является важнейшей характеристикой адсорбционной эффективности адсорбента. Зависимости равновесной

адсорбционной емкости q_e от концентрации красителя в растворе, изотермы адсорбции, измерялись для каждого красителя в широком интервале концентраций в условиях достижения равновесных значений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы исследованных НЧ, приведенные на рис. 1, показывают, что ядра всех частиц имеют кристаллическую структуру шпинели с параметрами решетки, соответствующими фазе Fe_3O_4 , так как все основные рефлексы соответствуют табличным данным для этой фазы (Pdf Card № 04-002-3668).

Изображения, полученные на электронном микроскопе (ТЕМ изображения), показали, что при использовании гидратов хлорида и нитрата железа при синтезе исходных НЧ они вырастали, преимущественно, в форме сглаженных шестиугольников или сфер (рис. 2а и 2б), а в случае использования сульфида железа — в форме, близкой к прямоугольной (рис. 2в), т.е. рост наночастиц происходил в различных кристаллографических плоскостях. Но во всех случаях средний размер частиц составлял 40–50 нм. В случае структуры с двойной углеродной оболочкой наряду с изолированными НЧ образовывались их конгломераты размерами до 200 нм. На рис. 2а и 2в хорошо видно аморфную оболочку с толщиной около 8 нм.

Значения намагниченности насыщения НЧ магнетита — 70–75 ед. СГСЭ/г близко к намагниченности насыщения массивного магнетита — 84 ед. СГСЭ/г [15], и 55–65 ед. СГСЭ/г НЧ с оболочкой (рис. 3). Некоторое снижение величины намагниченности в НЧ ядро-оболочка возможно объяснить наличием определенной доли материала покрытия в общей массе частиц, которая при определении намагниченности не учитывалась. Коэрцитивная сила во всех случаях не превышала 140 Э.

На рис. 4 приведены кинетические кривые адсорбции катионных (рис. 4а) и анионных

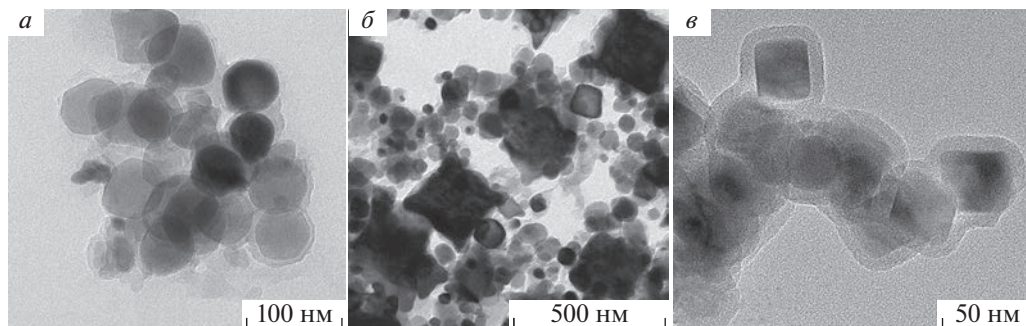


Рис. 2. ТЭМ изображения НЧ в образцах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C@C}$ (а, б) и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2$ (в).

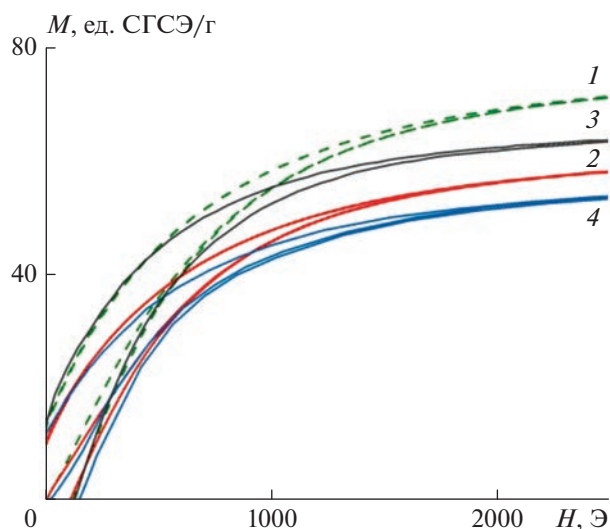


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности НЧ Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{C}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, кривые 1–4, соответственно.

(рис. 4б) красителей НЧ с различными оболочками. Кинетические кривые адсорбции катионного красителя МВ близки друг другу для всех случаев. Несколько различных значения и скорости адсорбции на начальных участках. Для НЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ также приведены кинетические данные адсорбции RhC.

Описание экспериментальных данных выполнено подгонкой нелинейными уравнениями адсорбции [16] псевдо-первого:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

и псевдо-второго порядков

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}, \quad (3)$$

где q_e — равновесное значение сорбции, k_1 и k_2 — константы скорости адсорбции в реакции псевдо-первого и псевдо-второго порядков, соответственно.

Кинетические данные адсорбции МВ НЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{C}$ хорошо описываются моделью псевдо-второго порядка. На рис. 4а линии показаны подгоночные кривые, наиболее близко описывающие экспериментальные данные. Коэффициенты корреляции и константы скорости, определенные при подгонке, в этих случаях имеют более высокие значения, и процесс адсорбции в этих случаях может контролироваться хемосорбцией. Адсорбционная способность НЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ показывает сравнимые значения поглощения катионного МВ и анионного CR красителя, что может быть использовано в растворах сложных загрязнителей. НЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{C}$ показывают преимущественное поглощение катионных красителей, но они также адсорбируют анионные красители, хотя и с меньшей емкостью и скоростью (кривая 2 на рис. 4б). В случае $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ НЧ сформировалась избирательная адсорбционная емкость исключительно к катионным красителям, а анионные красители (CR, ЕоУ, метиловый оранжевый) они совершенно не поглощают (кривая 1 на рис. 4б).

Из рис. 5 видно, что малый коэффициент адсорбции в случае НЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{C}$ не позволяет достаточно хорошо описать изотерму во всем диапа-

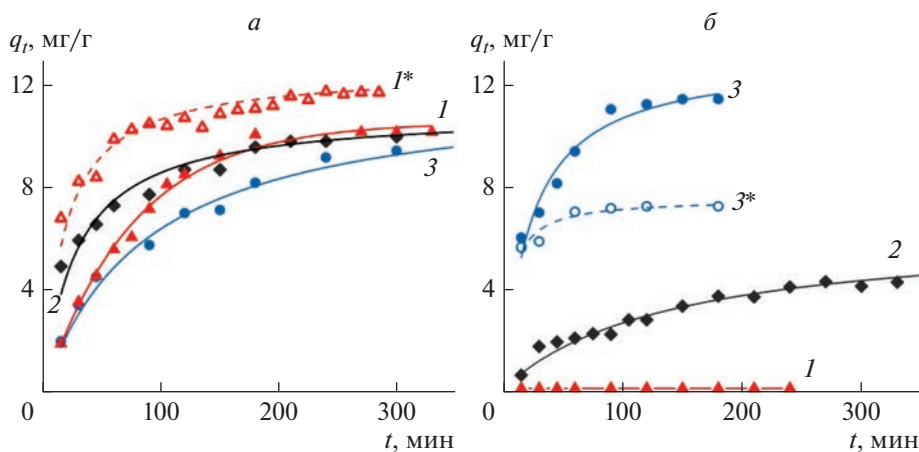


Рис. 4. Кинетические кривые адсорбции (а) катионных красителей: МВ — кривые 1–3 и RhC — кривая 1* и (б) анионных красителей: CR — кривые 1–3 и ЕоУ — кривая 3* наночастицами $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ — кривые 1 и 1*, 2, 3 и 3*, соответственно. Условия эксперимента: $C_0 = 30$ мг/л, $m(\text{НЧ}) = 3$ мг, $V = 1.5$ мл. Линиями показаны результаты подгонки экспериментальных данных к модели адсорбции псевдо-второго порядка, кроме случая адсорбции МВ НЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, который лучше описывается моделью псевдо-первого порядка, кривая 1.

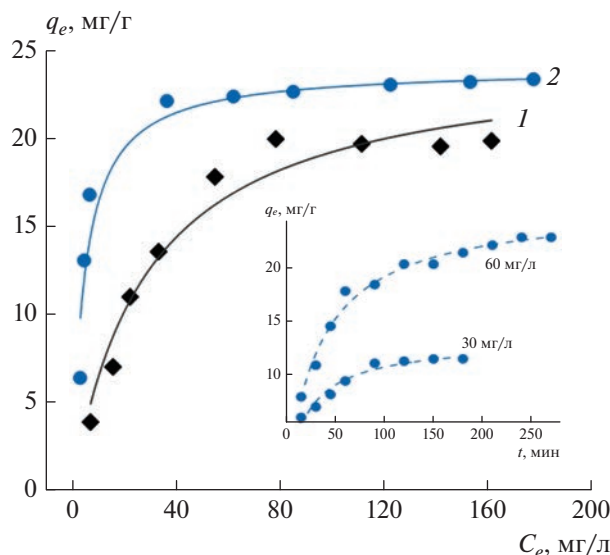


Рис. 5. Изотерма адсорбции CR наночастицами $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{C}$ (1) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (2), линиями показаны кривые, описывающие экспериментальные данные уравнением Ленгмюра [17], с параметрами $k_L = 0.034$ л/мг, $q_{\max} = 23.8$ мг/л, $R^2 = 0.958$ для наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{C}$ и $k_L = 0.21$ л/мг, $q_{\max} = 24$ мг/л, $R^2 = 0.97$ для наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. На вставке показаны кинетические кривые адсорбции наночастицами $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ для двух начальных концентраций CR.

зоне концентраций, экспериментальные данные хорошо ложатся на кривую Ленгмюра только при низких концентрациях. Во всех остальных случаях концентрационные зависимости равновесного значения адсорбционной емкости более близки к уравнению Ленгмюра, что свидетельствует об образовании однородного адсорбированного монослоя, не взаимодействующих друг с другом молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы магнитные наночастицы ядро-оболочка, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с помощью различных модификаций методов термического разложения и со-осаждения. Данные рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии показали, что магнитное ядро частиц имеет кристаллическую структуру магнетита Fe_3O_4 без присутствия каких-либо других фаз. Просвечивающая электронная микроскопия выявила, преимущественно, шестиугольные или сферические НЧ в случае синтеза с использованием гидратов хлорида и нитрата железа и, преимущественно, прямоугольные при использовании в качестве прекурсора сульфида железа. Средний размер изолированных НЧ составлял 50 нм. В то же время в образцах с двойным покры-

тием углеродом формировались и гигантские конгломераты НЧ размерами до 200 нм. Вокруг магнитного ядра НЧ формировались однородные оболочки из аморфного углерода или оксида кремния толщиной около 8 нм. Магнитные измерения выявили высокую намагниченность насыщения во всех образцах, что можно рассматривать как преимущество исследованных нано-материалов, поскольку более высокая намагниченность требует использования более слабых магнитных полей для управления процессами с участием этих материалов.

Адсорбционная емкость исследованных НЧ и кинетика процессов адсорбции изучены применительно к двум анионным красителям — Конго красному (CR) и Эозину Y (ЕоY) и к двум катионным — метиленовому синему (МВ) родамину (RhC). Показано, что процесс адсорбции этих красителей на исследованных НЧ протекает по кинетической модели псевдо-второго порядка, предполагающей, что сорбция зависит от количества растворенного вещества, адсорбированного на поверхности адсорбента, и количества активных центров. Высокие начальные скорости адсорбции наблюдаются для всех красителей, что указывает на быстрый процесс начального удаления красителя и преобладающую роль внешней поверхностной диффузии, особенно для адсорбции CR НЧ с двойной углеродной оболочкой. Показано, что экспериментальные данные согласуются с моделью адсорбционных процессов Ленгмюра, что свидетельствует о том, что гомогенная и монослойная адсорбция является доминирующей в рассматриваемых случаях. Выявлена высокая избирательность НЧ с одинарной углеродной оболочкой по отношению к катионным красителям. Так, они характеризуются максимальной из трех исследованных образцов адсорбционной емкостью по отношению к родамину и совершенно не адсорбируют Конго красный, еозин Y и метиловый оранжевый. Анализ экспериментальных данных показывает ключевую роль поверхностных свойств НЧ, образующихся в процессе синтеза, на адсорбцию различных красителей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FWES-2021-0035). Ч. Р. Лин и Ю. Ж. Чэнь благодарны Министерству науки и технологий Тайваня (проекты MOST № 110-2112-M-153-005- и № 108-2923-M-153-001-MY3). Измерения намагниченности выполнены в Красноярском региональном центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wana Sh., Yu Ch., Li Y. et al. // Chem. Engin. J. 2021. V. 405. Art. No. 126576.

2. *Badruddoza A.Z.M., Shawon Z.B.Z., Tay W.J.D., Hida-jat K. et al.* // Carbohydr. Polym. 2013. V. 91. P. 322.
3. *Bharti M.K., Gupta S., Chalia S. et al.* // J. Supercond. Nov. Magn. 2020. V. 33. P. 3651.
4. *Saiz J., Bringas E., Ortiz I.* // J. Chem. Technol. Bio-technol. 2014. V. 89. P. 909.
5. *Bao X., Qiang Z., Chang J.H. et al.* // J. Environ. Sci. 2014. V. 26. No. 5. P. 962.
6. *Chen L., Liu Y., He X., Zhang Y.* // Chin. J. Chromatogr. 2015. V. 33. No. 5. P. 481.
7. *Xiang H., Ren G., Zhong Y. et al.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 330.
8. *Xu P., Zeng G.M., Huang D.L. et al.* // Sci. Total Environ. 2012. V. 424. P. 1.
9. *Allègre C., Moulin P., Maisseu M. et al.* // J. Membr. Sci. 2006. V. 269. P. 15.
10. *Ghorbani F., Kamari S.* // Environ. Technol. Innov. 2019. V. 14. Art. No. 100333.
11. *Robinson T., McMullan G., Marchant R. et al.* // Biore-sour. Technol. 2001. V. 77. P. 247.
12. *Lin Ch.-R., Ivanova O.S., Edelman I.S. et al.* // Nano-materials. 2022. V. 12. P. 376.
13. *Lin Ch.-R., Ivanova O.S., Petrov D.A. et al.* // Nanoma-terials. 2021. V. 11. P. 2371.
14. *Stöber W., Fink A., Bohn E.* // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. P. 62.
15. *Smit J., Wijn H.P.J.* Ferrites: physical properties of fer-rimagnetic oxides in relation to their technical applica-tions. Eindhoven: N.V. Philips Gloeilampenfabrieken, 1959. 384 p.
16. *Azizian S.* // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 276. P. 47.
17. *Langmuir I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1918. V. 40. P. 1361.

Adsorption of organic dyes

by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ magnetic nanoparticles

**O. S. Ivanova^{a, b, *}, I. S. Edelman^a, A. E. Sokolov^{a, b}, E. S. Svetlitsky^a, S. M. Zharkov^{a, b},
A. L. Sukhachev^a, Ch. R. Lin^c, Yu. Zh. Chen^c**

^a Kirensky Institute of Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia

^b Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^c National Pingtung University, Pingtung, 90003 Taiwan

*e-mail: osi@iph.krasn.ru

The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{C}$, and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles were synthesized using thermal decomposition and co-precipitation techniques and characterized by X-ray spectroscopy, transmission electron microscopy and magnetometry. It is shown that the magnetic core of all nanoparticles is nanocrystalline with crystal parameters corresponding to only one Fe_3O_4 phase, which is covered with a uniform shell of amorphous carbon or silicon oxide about 8 nm thick. The main attention was paid to the adsorption properties of nanoparticles with respect to four dyes: methylene blue, Congo red, eosin Y, and rhodamine C. The high selectivity of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ nanoparticles with respect to various dyes was revealed.

УДК 538.91+538.955+537.311.3

КОНКУРИРУЮЩИЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.9}(\text{Mg}_y\text{Ge}_z)_{0.1}\text{O}_3 + \gamma$

© 2023 г. А. Г. Баделин^{1, *}, И. М. Державин¹, В. К. Карпасюк¹, С. Х. Эстемирова^{1, 2}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Астраханский государственный университет имени В.Н. Татищева”, Астрахань, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук”, Екатеринбург, Россия

*E-mail: alexey_badelin@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Исследованы и сопоставлены структурные, магнитные и электрические характеристики манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_3 + \gamma$ ($0.15 < x < 0.30$, $\gamma = 0$, $\gamma > 0$) и $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{Mn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.71}\text{Sr}_{0.29}\text{Mn}_{0.90}\text{Ge}_{0.10}\text{O}_3$. Сравнение свойств манганитов с одинаковыми суммарными концентрациями заместителей марганца и эквивалентными концентрациями ионов Mn^{4+} , Mn^{3+} выявило ряд конкурирующих эффектов, обусловленных ионами $\text{Sr}^{2+}(4p^6)$, $\text{Mg}^{2+}(2p^6)$, $\text{Ge}^{4+}(3d^{10})$ и кислородом.

DOI: 10.31857/S0367676522700697, EDN: HGJNEU

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства перовскитоподобных манганитов определяются особенностями элементов состава, взаимодействием катионов с ионами кислорода и между собой, содержанием кислорода, неоднородностями состава и структуры [1–4].

Ионы, замещающие марганец, влияют на термодинамику взаимодействия манганитов с окружающей газовой средой и, соответственно, на концентрацию кислорода. Так, согласно данным [5, 6], Mg, Zn и Ge увеличивают сверхстехиометрическое содержание кислорода. В то же время, увеличение концентрации стронция в La–Sr манганите приводит к снижению концентрации кислорода [7].

Формирование локальных атомных, электронных и магнитных структур манганитов при замещении марганца легирующими катионами зависит не только от их заряда, магнитного момента, ионного радиуса, но и от электронной конфигурации. Это относится, в частности, к диамагнитным ионам $\text{Zn}^{2+}(3d^{10})$ и $\text{Mg}^{2+}(2p^6)$ с практически одинаковыми радиусами (0.74 и 0.72 Å [8]), которые по-разному влияют на магнитные состояния и свойства манганитов [9].

Как известно, двойное обменное взаимодействие между ионами марганца в различном валентном состоянии является важнейшим механизмом формирования магнитных и транспорт-

ных свойств манганитов [2, 10]. Разрушая или модифицируя связи между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} и изменяя их концентрацию, замещающие катионы и дефекты нестехиометрии вызывают существенное изменение электромагнитных параметров манганитов. Двухвалентные и четырехвалентные ионы действуют как акцепторы и доноры, но, как подчеркивается в [10], число носителей заряда в манганитах не всегда равно числу введенных ионов, так как примесный атом электроактивен только в том случае, если он изолирован от других примесных атомов.

С точки зрения компенсации заряда, замещение марганца комбинацией двух- и четырехвалентных ионов, взятых в равных количествах, “эквивалентно” введению удвоенного количества трехвалентных ионов, но, конечно, простейшее распределение катионов в кристаллической решетке в этих случаях совершенно различное [6].

Следует отметить особую роль германия в формировании свойств замещенных манганитов [6], которая определяется двумя факторами: равенством радиусов ионов Ge^{4+} и Mn^{4+} [8] и возможностью образования пар Ge–Ge [11].

Не исключена возможность гибридизации d -уровней марганца и p -уровней магния, как при взаимодействии марганца с кислородом [10, 12]. В этом случае ионы Mg^{2+} могут принимать участие в процессах переноса заряда в манганитах [13].

Таблица 1. Объем элементарной ячейки (V), отношение параметров решетки c/a и показатель нестехиометрии манганитов: I – стехиометрические образцы ($\gamma = 0$); II – образцы, отожженные в кислороде

Состав	I		II		
	$V, \text{\AA}^3$	c/a	$V, \text{\AA}^3$	c/a	γ
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$	354.619	2.414	353.197	2.416	0.021
$\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$	353.961	2.416	352.800	2.417	0.017
$\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$	353.569	2.417	352.783	2.418	0.012
$\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$	350.723	2.425	350.057	2.425	0.010

Целью настоящей работы является исследование влияния содержания стронция и кислорода на структурные, магнитные и электрические характеристики манганитов с замещением марганца комбинацией двухвалентных (Mg^{2+}) и четырехвалентных (Ge^{4+}) ионов в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$, а также рассмотрение состава $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_3$ этой системы как твердого раствора соответствующих компонентов. При этом, учитывая, что разновалентные ионы марганца имеют решающее значение для формирования ферромагнетизма и электропроводности манганитов, в работе сравниваются свойства составов, имеющих одинаковую концентрацию ионов Mn^{4+} , Mn^{3+} в манганитах с замещением марганца комбинацией ($\text{Mg}^{2+}\text{Ge}^{4+}$) и с одинарными замещениями ионами Mg^{2+} , Ge^{4+} :

$$\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}_{0.19}\text{Mn}_{0.71}^{3+}(\text{Mg}_{0.5}^{2+}\text{Ge}_{0.5}^{4+})_{0.10}\text{O}_3,$$

$$\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{Mn}_{0.19}\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Mg}_{0.10}^{2+}\text{O}_3,$$

$$\text{La}_{0.71}\text{Sr}_{0.29}\text{Mn}_{0.19}\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Ge}_{0.10}^{4+}\text{O}_3.$$

Для сравнения приведены также свойства манганита $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}_{0.19}\text{Mn}_{0.71}^{3+}(\text{Zn}_{0.5}^{2+}\text{Ge}_{0.5}^{4+})_{0.10}\text{O}_3$.

Значение содержания Mn^{4+} (0.19 ф.е.) выбрано несколько выше точек перехода металл-полупроводник и орторомбическая-ромбоэдрическая структуры (0.17–0.175 ф.е.) в базовой системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.90}^{4+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{O}_{3-}$ [14], где свойства манганитов должны быть весьма чувствительны к составу.

Эффекты используемых заместителей интересны тем, что они обладают различной электронной конфигурацией: ионы Mg^{2+} имеют полностью заполненные p -электронные оболочки ($2p^6$), а Ge^{4+} и Zn^{2+} – полностью заполненные d -оболочки ($3d^{10}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы были синтезированы по обычной керамической технологии.

Процессы и условия синтеза описаны в [5, 6]. Заключительный этап спекания осуществлялся на воздухе при 1473 К в течение 10 ч с последующим охлаждением образцов в печи. Затем спеченные манганиты подвергались термообработкам в течение 96 ч при температуре 1223 К и парциальном давлении кислорода в газовой фазе $P_{\text{O}_2} = 10^{-1}$ и 10^5 Па, что обеспечило получение манганитов со стехиометрическим содержанием кислорода ($\gamma = 0$) и $\gamma > 0$, соответственно.

Фазовый состав и параметры элементарной ячейки при комнатной температуре определяли методом порошковой рентгенографии в $\text{CuK}\alpha$ -излучении на дифрактометре Shimadzu XRD-7000.

По данным об объеме элементарной ячейки стехиометрических и отожженных в кислороде образцов были рассчитаны значения индекса нестехиометрии (γ) по алгоритму, предложенному ранее [6, 15].

Удельную намагниченность (σ) измеряли баллистическим методом в магнитном поле напряженностью 5.6 кЭ при температуре 80 К. Точку Кюри (T_C) определяли по температурной зависимости магнитной проницаемости ($\mu(T)$) как температуру, соответствующую максимуму $|d\mu/dT|$. Соппротивление манганитов измеряли на образцах в виде таблеток толщиной 4 мм, на противоположные плоскости которых методом термического напыления в вакууме были нанесены медные электроды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все синтезированные манганиты имеют ромбоэдрическую кристаллическую структуру. Параметры элементарной ячейки и индекс нестехиометрии манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$ ($0.15 < x < 0.30$) представлены в табл. 1.

Объем элементарной ячейки уменьшается с увеличением содержания стронция и кислорода, что связано с повышением концентрации ионов Mn^{4+} (ионный радиус $r(\text{Mn}^{4+}) = 0.53 \text{\AA}$) за счет концентрации Mn^{3+} ($r(\text{Mn}^{3+}) = 0.645 \text{\AA}$), в результате процессов компенсации заряда ионов Sr^{2+} и O^{2-} .

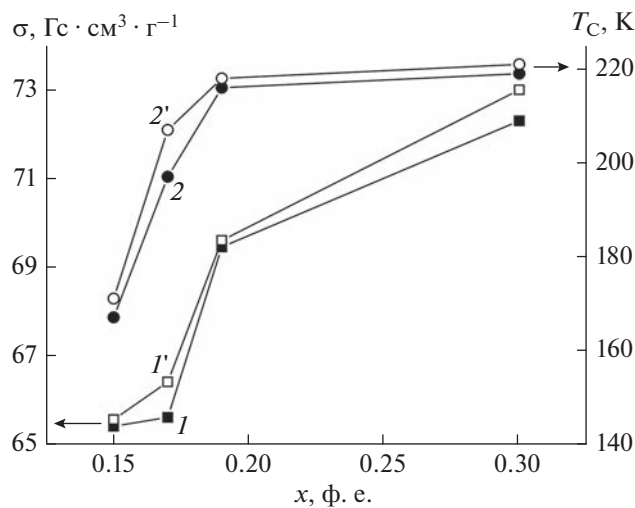


Рис. 1. Зависимости удельной намагниченности (I , I') и точки Кюри (2 , $2'$) манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_3 + \gamma$ от концентрации Sr: 1 , 2 – стехиометрические образцы ($\gamma = 0$), $1'$, $2'$ – образцы, отожженные в кислороде.

Содержание сверхстехиометрического кислорода и, соответственно, концентрация катионных вакансий в манганитах, отожженных в кислороде, уменьшаются с увеличением количества Sr.

Согласно данным, представленным на рис. 1, удельная намагниченность и точка Кюри этих манганитов возрастают как функции содержания стронция, а образцы, отожженные в кислороде, имеют более высокие значения магнитных параметров, чем стехиометрические. Эти эффекты обусловлены увеличением количества пар ионов марганца, связанных двойным обменным взаимодействием.

Повышение отношения c/a (табл. 1) приводит к ослаблению антиферромагнитного взаимодействия и усилению ферромагнитного [16], что также способствует увеличению магнитных параметров.

В табл. 2 свойства манганита $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}^{4+}_{0.19}\text{Mn}^{3+}_{0.71}(\text{Mg}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5})_{0.10}\text{O}_3$ сопоставлены с аналогичными параметрами манганитов $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{Mn}^{4+}_{0.19}\text{Mn}^{3+}_{0.71}\text{Mg}^{2+}_{0.10}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.71}\text{Sr}_{0.29}\text{Mn}^{4+}_{0.19}\text{Mn}^{3+}_{0.71}\text{Ge}^{4+}_{0.10}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}^{4+}_{0.19}\text{Mn}^{3+}_{0.71}(\text{Zn}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5})_{0.10}\text{O}_3$, имеющих одинаковые суммарные концентрации заместителей марганца и эквивалентные концентрации ионов Mn^{4+} , Mn^{3+} .

Тот факт, что намагниченность и точка Кюри образца № 3 значительно выше, чем у образца № 2, в основном объясняется двумя факторами: 1) радиус иона Mg^{2+} намного больше радиуса иона Ge^{4+} , который, кроме того, электрически и геометрически неотличим от Mn^{4+} ; 2) за счет кулоновского взаимодействия Mg^{2+} локализуется вблизи иона Mn^{4+} , тем самым препятствуя его участию в двойном обменном взаимодействии.

Состав образца № 1 можно представить в виде твердого раствора составов № 2 и № 3: $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}^{4+}_{0.19}\text{Mn}^{3+}_{0.71}(\text{Mg}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5})_{0.10}\text{O}_3 = 1/2(\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{Mn}^{4+}_{0.19}\text{Mn}^{3+}_{0.71}\text{Mg}^{2+}_{0.10}\text{O}_3) + 1/2(\text{La}_{0.71}\text{Sr}_{0.29}\text{Mn}^{4+}_{0.19}\text{Mn}^{3+}_{0.71}\text{Ge}^{4+}_{0.10}\text{O}_3)$, а значения σ и T_C , рассчитанные по правилу аддитивности ($(\sigma)_{\text{адд}} = 68.9 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, $(T_C)_{\text{адд}} = 217 \text{ К}$), близки к экспериментальным значениям.

Хотя ионный радиус Zn^{2+} больше радиуса Mg^{2+} , цинксодержащий манганит (№ 4) имеет более высокие магнитные параметры, чем магнийсодержащий манганит (№ 1) аналогичного состава, что может быть связано с различием конфигурации электронных оболочек этих ионов.

Манганиты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.9}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.1}\text{O}_{3+\gamma}$ при $0.15 \leq x \leq 0.19$ имеют проводимость полупроводникового типа в интервале температур от 120 до 290 К (рис. 2).

Таблица 2. Параметры манганитов с двойным и моно-замещением марганца

№	Стехиометрические образцы	$\text{Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$T_C, \text{ К}$
1	$\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}^{4+}_{0.19}\text{Mn}^{3+}_{0.71}(\text{Mg}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5})_{0.10}\text{O}_3$	69.6	216
2	$\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{Mn}^{4+}_{0.19}\text{Mn}^{3+}_{0.71}\text{Mg}^{2+}_{0.10}\text{O}_3$	61.0	171
3	$\text{La}_{0.71}\text{Sr}_{0.29}\text{Mn}^{4+}_{0.19}\text{Mn}^{3+}_{0.71}\text{Ge}^{4+}_{0.10}\text{O}_3$	76.7	263
4	$\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}^{4+}_{0.19}\text{Mn}^{3+}_{0.71}(\text{Zn}^{2+}_{0.5}\text{Ge}^{4+}_{0.5})_{0.10}\text{O}_3$	70.8	229

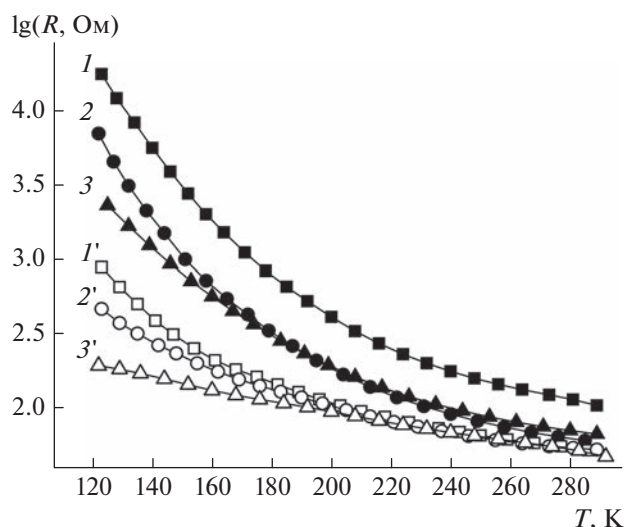


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.9}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.1}\text{O}_{3+\gamma}$; 1, 1' – $x = 0.15$; 2, 2' – $x = 0.17$; 3, 3' – $x = 0.19$ (1, 2, 3 – стехиометрические образцы ($\gamma = 0$), 1', 2', 3' – образцы, отожженные в кислороде).

Для нахождения энергии активации проводимости (E_{act}) были построены зависимости сопротивления от температуры в диапазоне 130–220 К в координатах $10^3 \cdot T^{-1} - \ln R$ и аппроксимированы прямыми линиями (рис. 3).

Полученные значения E_{act} приведены в табл. 3.

Энергия активации и максимальное сопротивление стехиометрических и отожженных в кислороде образцов (табл. 3) уменьшаются с увеличением содержания стронция, а манганиты со сверхстехиометрическим содержанием кислорода имеют значительно более низкие значения E_{act} и ρ_{max} .

В манганитах $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$ наблюдается переход металл–полупроводник (рис. 4): при температуре $T_{ms} = 186$ К в стехиометрическом образце и при 179 К в манганите с $\gamma =$

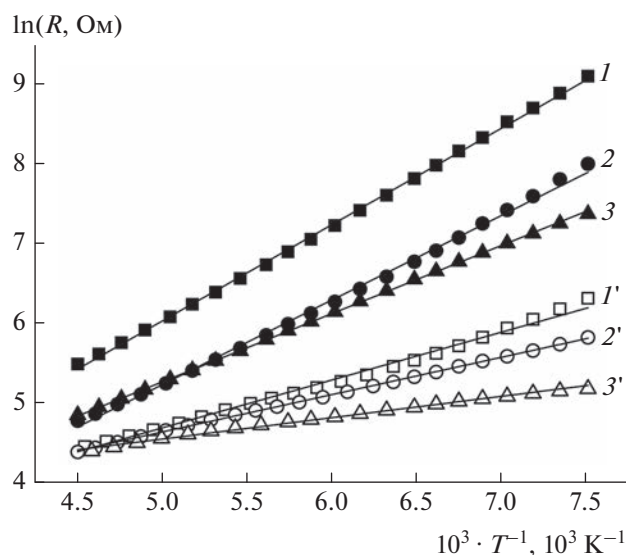


Рис. 3. Аппроксимация экспериментальных данных по температурным зависимостям сопротивления прямыми линиями в координатах $10^3 \cdot T^{-1} - \ln R$ манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.9}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.1}\text{O}_{3+\gamma}$; 1, 1' – $x = 0.15$; 2, 2' – $x = 0.17$; 3, 3' – $x = 0.19$ (1, 2, 3 – стехиометрические образцы ($\gamma = 0$), 1', 2', 3' – образцы, отожженные в кислороде).

$= 0.01$. В этом случае снижение температуры перехода, очевидно, связано с наличием катионных вакансий.

Интересно отметить, что электрические характеристики исследованных манганитов более чувствительны к содержанию катионов и особенно кислорода по сравнению с магнитными параметрами. Это обстоятельство можно объяснить неоднородным распределением ионов и влиянием катионных вакансий, что приводит к изменению зонного спектра манганитов [7, 10]. Кроме того, неоднородности могут служить центрами рассеяния носителей заряда. В то же время, вакансионный механизм диффузии может способствовать формированию более однородной струк-

Таблица 3. Энергия активации проводимости и максимальное удельное сопротивление (ρ_{max} , при $T = 123$ К) стехиометрических образцов (I) и отожженных в кислороде (II)

Образцы	E_{act} , эВ		ρ_{max} , кОм · см	
	I	II	I	II
$\text{La}_{0.850}\text{Sr}_{0.150}\text{Mn}_{0.900}\text{Mg}_{0.050}\text{Ge}_{0.050}\text{O}_{3+\gamma}$	0.10	0.05	11.3	0.57
$\text{La}_{0.830}\text{Sr}_{0.170}\text{Mn}_{0.900}\text{Mg}_{0.050}\text{Ge}_{0.050}\text{O}_{3+\gamma}$	0.09	0.04	4.1	0.30
$\text{La}_{0.810}\text{Sr}_{0.190}\text{Mn}_{0.900}\text{Mg}_{0.050}\text{Ge}_{0.050}\text{O}_{3+\gamma}$	0.07	0.02	1.6	0.12

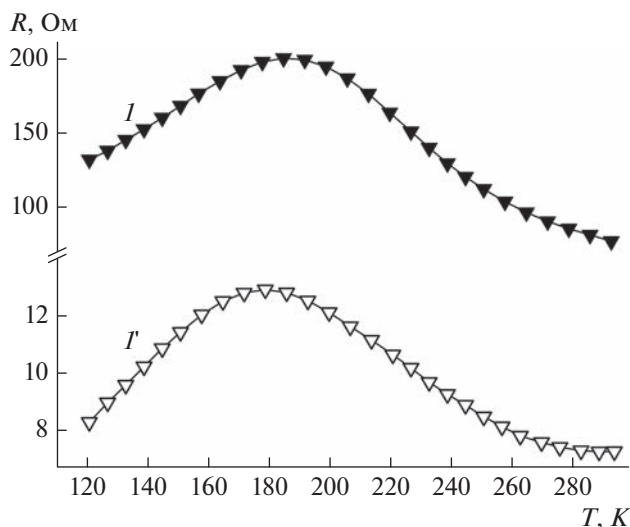


Рис. 4. Температурные зависимости сопротивления манганитов $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_3 + \gamma$ с фазовым переходом металл–полупроводник: $I - \gamma = 0$, $T_{ms} = 186$ К; $I' - \gamma = 0.01$, $T_{ms} = 179$ К.

туры в результате длительного отжига манганитов в кислороде.

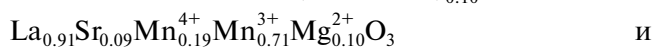
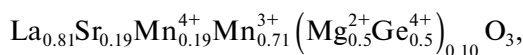
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В манганитах системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_3 + \gamma$, отожженных при 1223 К и парциальном давлении кислорода в газовой фазе 10^5 Па, концентрация сверхстехиометрического кислорода уменьшается с увеличением содержания стронция. При этом значение индекса кислородной нестехиометрии γ меньше, чем в манганитах базовой системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 + \gamma$ [7].

Намагниченность и точка Кюри исследованных манганитов возрастают как функции содержания Sr и имеют более высокие значения, чем стехиометрические образцы. Однако указанные магнитные параметры отличаются незначительно.

Напротив, электрические характеристики сильно зависят от катионного состава и содержания кислорода. Манганиты исследованной системы при $0.15 \leq x \leq 0.19$ имеют полупроводниковый характер проводимости в диапазоне 123–293 К. Максимальное удельное сопротивление и энергия активации образцов значительно уменьшаются с увеличением содержания стронция и сверхстехиометрического кислорода. Стехиометрические и отожженные в кислороде образцы с содержанием стронция $x = 0.30$ обладают переходом металл–полупроводник при 186 и 179 К, соответственно.

Выполнено сравнение магнитных параметров манганитов



$\text{La}_{0.71}\text{Sr}_{0.29}\text{Mn}_{0.19}^{4+}\text{Mn}_{0.71}^{3+}\text{Ge}_{0.10}^{4+}\text{O}_3$, имеющих одинаковые концентрации заместителей марганца и эквивалентные концентрации ионов Mn^{4+} , Mn^{3+} . Намагниченность и точка Кюри Ge-замещенного манганита значительно выше, чем у Mg-замещенного, а значения σ и T_C , рассчитанные по правилу аддитивности, близки к экспериментальным значениям для манганита с двойным замещением марганца $(\text{Mg}_{0.5}^{2+}\text{Ge}_{0.5}^{4+})$.

Цинксодержащий манганит

$\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}_{0.19}^{4+}\text{Mn}_{0.71}^{3+}(\text{Zn}_{0.5}^{2+}\text{Ge}_{0.5}^{4+})_{0.10}\text{O}_3$ имеет более высокие магнитные параметры, чем магнийсодержащий манганит аналогичного состава.

Рассмотрены особенности зависимостей свойств исследованных манганитов от состава с учетом ряда конкурирующих эффектов и факторов: влияние стронция, заместителей марганца и содержания кислорода на количество пар (Mn^{3+} , Mn^{4+}), связанных двойным обменным взаимодействием, и также на отношение c/a ; электронная конфигурация, заряд и радиус заместителей марганца; неоднородное распределение ионов Mg^{2+} , Ge^{4+} и катионных вакансий; нарушение обменных связей между ионами Mn^{4+} , Mn^{3+} за счет экранирования Mn^{4+} ионами Mg^{2+} и вакансиями; роль вакансионного механизма диффузии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belich N., Udalovala N., Semenova A. et al. // Front. Chem. 2020. V. 8. Art. No. 550625.
2. Бебенин Н.Г., Зайнуллина Р.И., Устинов В.В. // УФН. 2018. Т. 188. № 8. С. 801; Bebenin N.G., Zainullina R.I., Ustinov V.V. // Phys. Usp. 2018. V. 61. No. 8. P. 719.
3. Presniakov I.A., Rusakov V.S., Gubaidulina T.V. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. No. 21. Art. No. 214407.
4. Karpasyuk V.K., Badelin A.G., Derzhavin I.M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 476. P. 371.
5. Баделин А.Г., Карпасюк В.К., Смирнов А.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 2. С. 168; Badelin A.G., Karpasyuk V.K., Smirnov A.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. No. 2. P. 100.
6. Карпасюк В.К., Баделин А.Г. Структура и магнитные характеристики лантан-стронциевых манганитов с замещением марганца разновалентными ионами. Астрахань: ИП Сорокин Р.В., 2016. 92 с.
7. Mizusaki J., Mori N., Takai H. et al. // Solid State Ion. 2000. V. 129. P. 163.
8. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. No. 5. P. 751.
9. Karpasyuk V.K., Badelin A.G., Derzhavin I.M. et al. // Int. J. Appl. Eng. Res. 2015. V. 10. No. 21. Art. No. 42746.

10. *Нагаев Э.Л.* // УФН. 1996. Т. 166. С. 833; *Nagaev E.L.* // Phys. Usp. 1996. V. 39. No. 8. P. 781.
11. *Ahmed A.M., Kattwinkel A., Hamad N. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 242–245. Part II. P. 719.
12. *Pickett W.E., Singh D.J.* // Europhys. Lett. 1995. V. 32. P. 759.
13. *Карнасюк В.К., Баделин А.Г., Державин И.М., Меркулов Д.И.* // Персп. матер. 2018. № 4. С. 5; *Karpasyuk V.K., Badelin A.G., Derzhavin I.M., Merkulov D.I.* // Inorg. Mater. Appl. Res. 2018. V. 9. No. 5. P. 807.
14. *Urushibara A., Moritomo Y., Arima T. et al.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 20. Art. No. 14103.
15. *Merkulov D., Badelin A., Estemirova S., Karpasyuk V.* // Acta Phys. Polon. A. 2015. V. 127. No. 2. P. 248.
16. *Балагуров А.М., Бобриков И.А., Помякушин В.Ю. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 82. № 9. С. 672; *Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Pomyakushin V.Yu. et al.* // JETP Lett. 2005. V. 82. No. 9. P. 594.

Competitive effects of substitutions in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.9}(\text{Mg}_y\text{Ge}_z)_{0.1}\text{O}_{3+\gamma}$ system

A. G. Badelin^{a, *}, I. M. Derzhavin^a, V. K. Karpasyuk^a, S. Kh. Estemirova^{a, b}

^a Astrakhan State University, Astrakhan, 414056 Russia

^b Institute for Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620016 Russian

*e-mail: alexey_badelin@mail.ru

Structural, magnetic, and electrical characteristics of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.90}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.10}\text{O}_{3+\gamma}$ ($0.15 < x < 0.30$, $\gamma = 0$, $\gamma > 0$) and $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{Mn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.71}\text{Sr}_{0.29}\text{Mn}_{0.90}\text{Ge}_{0.10}\text{O}_3$ manganites are investigated and compared. Comparison of the properties of manganites having identical summary concentrations of substituents for manganese and equivalent concentrations of Mn^{4+} , Mn^{3+} ions revealed several competing effects caused by $\text{Sr}^{2+}(4p^6)$, $\text{Mg}^{2+}(2p^6)$, $\text{Ge}^{4+}(3d^{10})$ ions and oxygen.

УДК 532.783:539.22

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В МАГНИТНОМ ПОЛЕ: ПЕРЕХОД ОТ МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ К ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

© 2023 г. Д. А. Петров*

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Пермский государственный национальный исследовательский университет”, Пермь, Россия

*E-mail: petrovda@bk.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

На основе термодинамического потенциала молекулярно-статистической теории среднего поля жидкокристаллических композитов углеродных нанотрубок получено представление свободной энергии в форме разложения Ландау. Проведено сопоставление получившегося разложения с предложенными ранее феноменологическими теориями.

DOI: 10.31857/S0367676522700703, EDN: HGMOPE

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие композитные материалы на основе жидких кристаллов (ЖК) и углеродных нанотрубок (УНТ) стали актуальной темой в физике мягких конденсированных сред [1, 2]. Это в первую очередь связано с уникальными анизотропными физико-химическими свойствами УНТ: экстраординарная прочность на растяжение, а также тепловая и электрическая проводимость, аномально сильный диамагнетизм [3–5], что является привлекательными для широкого спектра применений, включая наноэлектронику и оптику [3, 6]. Одним из наиболее популярных и простых способов описания ЖК-композитов УНТ является феноменологическая теория Ландау, основанная на представлении свободной энергии суспензии вблизи точки фазового перехода изотропная – упорядоченная фаза в виде ряда по инвариантам параметров порядка [7]. Коэффициенты такого разложения определяются экспериментально и являются феноменологическими материальными параметрами. Преимуществом такого подхода является то, что полученные в рамках теории Ландау уравнения равновесия для параметров порядка имеют простой алгебраический вид. Однако остается открытым вопрос о том, как феноменологические коэффициенты разложения могут быть связаны с молекулярными параметрами системы. В настоящей работе дан ответ на этот вопрос с помощью молекулярно-статистической теории, в рамках которой

возможно построить соответствующий потенциал Ландау и связать коэффициенты разложения с параметрами молекулярно-статистической модели, что позволит существенно сократить число свободных параметров. В заключении проведено сравнение предложенных ранее феноменологических теорий Ландау ЖК композитов с полученным в настоящей работе разложением Ландау.

МЕТОД ЭФФЕКТИВНОГО ПОЛЯ

Будем рассматривать монодисперсную суспензию УНТ в нематическом ЖК как бинарную смесь с объемными долями компонентов соответственно y_p и $y_n = 1 - y_p$. Дополнительно с межмолекулярным взаимодействием ЖК будем учитывать дисперсионное притяжение и стерическое отталкивание нанотрубок, а также диамагнетизм как ЖК, так и УНТ. Будем полагать, что анизотропии диамагнитной восприимчивости молекул ЖК и нанотрубок являются положительными $\chi_a^n > 0$ и $\chi_a^p > 0$, тогда включение внешнего магнитного поля $\vec{H}$ вызывает ориентацию как длинных осей палочкообразных молекул ЖК, так и цилиндрических нанотрубок, соответственно описываемых с помощью единичных векторов $\vec{v}$ и $\vec{e}$, вдоль направления поля. Поэтому для описания направления главных осей нематического порядка (директоров) ЖК и УНТ, а также маг-

нитного поля можно использовать один вектор $\vec{n}$ и $\vec{H} = H\vec{n} = (0, 0, H)$.

Согласно работе [8] в рамках модели среднего поля свободную энергию ЖК-суспензии УНТ, находящуюся во внешнем магнитном поле, можно представить в виде

$$\begin{aligned} \tilde{F} = \frac{Fv_n}{\lambda V} = & -\frac{1}{2}y_n^2\eta_{ik}\eta_{ik} - y_n y_p \gamma \omega \eta_{ik} S_{ik} - \\ & -\frac{1}{2}y_p^2\gamma^2(\omega_p + \kappa\tau)S_{ik}S_{ik} - \\ & -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}h^2n_in_k(y_n\eta_{ik} + y_p\gamma\xi S_{ik}) + \\ & + y_n\tau\langle\ln W_n\rangle + y_p\gamma\tau\langle\ln W_p\rangle. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь введены макроскопические тензоры ориентации соответственно для ЖК и примесной подсистемы

$$\eta_{ik} = \eta\sqrt{\frac{3}{2}}\left(n_in_k - \frac{1}{3}\delta_{ik}\right), \quad S_{ik} = S\sqrt{\frac{3}{2}}\left(n_in_k - \frac{1}{3}\delta_{ik}\right), \quad (2)$$

где скалярные параметры порядка

$$\eta = \langle P_2(\vec{n} \cdot \vec{v}) \rangle, \quad S = \langle P_2(\vec{n} \cdot \vec{e}) \rangle \quad (3)$$

($P_2(x) = 3x^2/2 - 1/2$ – второй полином Лежандра) меняются от $-1/2$ до 1 и показывают степень упорядочения соответственно длинных осей молекул ЖК и УНТ относительно направлений преимущественной ориентации – директора $\vec{n}$. Угловые скобки в (3) обозначают статистическое усреднение по одночастичным функциям распределения W_n и W_p соответственно молекул ЖК и УНТ по ориентациям их длинных осей. В выражении (1) также введены обозначения: V – объем суспензии, $\gamma = v_n/v_p$ – относительный размер УНТ, где v_p и v_n – соответственно объемы цилиндрической УНТ и молекулы ЖК, λ – константа среднего поля Майера–Заупе, безразмерные параметры ω и ω_p характеризуют относительную роль энергии ориентационного взаимодействия между соответственно нанотрубками и молекулами ЖК и только между УНТ, $\tau = k_B T/\lambda$ – безразмерная температура (k_B – постоянная Больцмана, T – температура), $\kappa = 5L_p/(4\gamma D_p)$ – безразмерный параметр, учитывающий исключенный объем УНТ во втором вириальном приближении для цилиндрических частиц (L_p – длина и D_p – диаметр УНТ), $h = H\sqrt{\chi_a^n/\lambda}$ – безразмерная напряженность магнитного поля, а также параметр $\xi = \chi_a^p/\chi_a^n$.

Для определения равновесных значений функций распределения W_n и W_p нужно решить вариационную задачу о минимуме свободной энергии (1). Минимизация $\tilde{F}$ должна проводиться

с дополнительными условиями нормировки для функций распределения, которые имеют вид

$$\int W_n d\vec{v} = 1, \quad \int W_p d\vec{e} = 1. \quad (4)$$

После вычисления всех сверток тензоров (2) выражение (1) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \tilde{F} = & -\frac{1}{2}y_n^2\eta^2 - y_n y_p \gamma \omega \eta S - \\ & -\frac{1}{2}y_p^2\gamma^2(\omega_p + \kappa\tau)S^2 - \frac{1}{3}h^2(y_n\eta + y_p\gamma\xi S) + \\ & + y_n\tau \int W_n \ln W_n d\vec{v} + y_p\gamma\tau \int W_p \ln W_p d\vec{e} + \\ & + \Lambda_n \left(\int W_n d\vec{v} - 1 \right) + \Lambda_p \left(\int W_p d\vec{e} - 1 \right). \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь дополнительные условия (4) учтены с помощью метода множителей Лагранжа, где Λ_n и Λ_p – множители Лагранжа.

Вариация (5) по W_n и W_p позволяет получить нормированный результат для одночастичных функций распределения

$$\begin{aligned} W_n &= Z_n^{-1} \exp\{\sigma_n P_2(\vec{n} \cdot \vec{v})\}, \\ W_p &= Z_p^{-1} \exp\{\sigma_p P_2(\vec{n} \cdot \vec{e})\}, \end{aligned} \quad (6)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} Z_n &= \int \exp\{\sigma_n P_2(\vec{n} \cdot \vec{v})\} d\vec{v}, \\ Z_p &= \int \exp\{\sigma_p P_2(\vec{n} \cdot \vec{e})\} d\vec{e}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \sigma_n &= \frac{y_n\eta + y_p\gamma\omega S}{\tau} + \frac{h^2}{3\tau}, \\ \sigma_p &= \frac{y_n\omega\eta + y_p\gamma(\omega_p + \kappa\tau)S}{\tau} + \frac{\xi h^2}{3\tau}. \end{aligned} \quad (8)$$

Параметры порядка системы η и S могут быть определены с помощью выражений (3) и функций распределений (6) через соотношения

$$\eta = \frac{\partial \ln Z_n}{\partial \sigma_n}, \quad S = \frac{\partial \ln Z_p}{\partial \sigma_p}. \quad (9)$$

С помощью определений (6)–(9) свободная энергия ЖК суспензии УНТ примет вид

$$\begin{aligned} \tilde{F} = & -\frac{1}{2}y_n^2\eta^2 - y_p y_n \gamma \omega \eta S - \frac{1}{2}y_p^2\gamma^2(\omega_p + \kappa\tau)S^2 - \\ & -\frac{1}{3}h^2(y_n\eta + y_p\gamma\xi S) + \\ & + y_n\tau(\sigma_n\eta - \ln Z_n) + y_p\gamma\tau(\sigma_p S - \ln Z_p), \end{aligned} \quad (10)$$

который будет использован для построения потенциала Ландау. Метод корректного получения разложения Ландау на основе термодинамического потенциала молекулярно-статистической теории среднего поля в физике ЖК и жидкокристаллических полимеров был использован в работах [9, 10] и далее уточнен в работе [11]. Обсудим

подробнее этот метод. Как известно, разложение Ландау описывает ориентационную часть неравновесной свободной энергии ЖК F_{LC} , условия минимума для которой $\delta F_{LC} = 0$, $\delta^2 F_{LC} > 0$ позволяют определить состояние термодинамического равновесия. Таким образом, задача сводится к получению выражения для свободной энергии, соответствующей неравновесному значению параметра порядка. Как было предложено М.А. Леонтовичем [12] неравновесную физическую величину (параметр порядка ЖК) можно рассматривать как равновесную в специально подобранном “эффективном” поле. Если допустить, что неравновесный параметр порядка ЖК остается одноосным, то эффективное поле, ориентирующее отдельную молекулу, будет иметь тот же вид, что и равновесное среднее поле модели Майера–Заупе нематического ЖК [7]. Применительно к суспензии УНТ в нематическом ЖК для неравновесного случая такими эффективными полями являются величины σ_n и σ_p , входящие в функции распределения (6), статистические интегралы (7) и свободную энергию (10). Теперь σ_n и σ_p не являются явными функциями параметров порядка (8), а их связь с η и S в неравновесном случае должна осуществляться через определения (3) и (9). Так как эффективные поля делают равновесным неравновесные без этих полей состояния, то выражение (10) совместно с условиями равновесия

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \eta} = \frac{\partial \tilde{F}}{\partial S} = 0 \quad (11)$$

в параметрической форме определяют зависимость $\tilde{F}(\eta, S)$. В состоянии термодинамического равновесия, которому отвечают уравнения (11), из выражения для свободной энергии (10) следует линейная связь между эффективными полями и параметрами порядка, которая позволяет найти уравнения ориентационного состояния ЖК и УНТ с учетом определений (9).

Приступим к построению свободной энергии в форме разложения Ландау на основе потенциала молекулярно-статической модели среднего поля (10). Для этого вначале нужно разложить статистические интегралы Z_n и Z_p (см. выражения (7)) соответственно по степеням σ_n и σ_p . Зависимости Z_n от σ_n и Z_p от σ_p являются аналогичными, поэтому запишем результат разложения для Z_n :

$$Z_n = \int_0^1 \exp\{\sigma_n P_2(x)\} dx = 1 + \frac{1}{2 \cdot 5} \sigma_n^2 + \frac{1}{3 \cdot 5 \cdot 7} \sigma_n^3 + \frac{1}{2 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 7} \sigma_n^4 + \dots \quad (12)$$

На следующем этапе найдем разложение для $\ln Z_n(\sigma_n)$ по степеням σ_n , используя (12), получим

$$\ln Z_n(\sigma_n) = \frac{1}{2 \cdot 5} \sigma_n^2 + \frac{1}{3 \cdot 5 \cdot 7} \sigma_n^3 - \frac{1}{4 \cdot 5 \cdot 5 \cdot 7} \sigma_n^4 + \dots \quad (13)$$

Результат разложения для $\ln Z_p(\sigma_p)$ полностью совпадает с (13), если заменить индекс n на p . Из выражения (10) с учетом (13) видно, что получающееся выражение для безразмерной неравновесной энтропии $y_n(\ln Z_n - \sigma_n \eta) + y_p(\ln Z_p - \sigma_p S)$, уменьшение которой связанной с упорядочением длинных осей молекул и нанотрубок, не зависит от вида ориентационной части внутренней энергии и вкладов, учитывающих взаимодействие компонентов композита с внешним магнитным полем, а полностью определяется симметрией используемых параметров порядка.

Выражения (9) с помощью разложения (13) позволяют определить связь параметров порядка системы η и S с эффективными полями σ_n и σ_p соответственно

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\partial \ln Z_n}{\partial \sigma_n} = \frac{1}{5} \sigma_n + \frac{1}{5 \cdot 7} \sigma_n^2 - \frac{1}{5 \cdot 5 \cdot 7} \sigma_n^3 + \dots, \\ S &= \frac{\partial \ln Z_p}{\partial \sigma_p} = \frac{1}{5} \sigma_p + \frac{1}{5 \cdot 7} \sigma_p^2 - \frac{1}{5 \cdot 5 \cdot 7} \sigma_p^3 + \dots. \end{aligned} \quad (14)$$

Методом неопределенных коэффициентов обращаем ряды (14) и находим

$$\begin{aligned} \sigma_n(\eta) &= 5\eta - \frac{5 \cdot 5}{7} \eta^2 + \frac{5 \cdot 5 \cdot 17}{7 \cdot 7} \eta^3 + \dots, \\ \sigma_p(S) &= 5S - \frac{5 \cdot 5}{7} S^2 + \frac{5 \cdot 5 \cdot 17}{7 \cdot 7} S^3 + \dots. \end{aligned} \quad (15)$$

Подставляя (13) и (15) в (10), окончательно получим выражение для свободной энергии ЖК композитов УНТ в магнитном поле в форме разложения Ландау

$$\begin{aligned} \tilde{F} &= \frac{5}{2} y_n \left(\tau - \frac{y_n}{5} \right) \eta^2 + \frac{1}{2} y_p \gamma^2 \times \\ &\times (\omega_p + \kappa \tau) \left(\frac{5\tau}{\gamma(\omega_p + \kappa \tau)} - y_p \right) S^2 - \\ &- y_n \tau \left(\frac{5 \cdot 5}{3 \cdot 7} \eta^3 - \frac{5 \cdot 5 \cdot 17}{2 \cdot 2 \cdot 7 \cdot 7} \eta^4 \right) - \\ &- y_p \gamma \tau \left(\frac{5 \cdot 5}{3 \cdot 7} S^3 - \frac{5 \cdot 5 \cdot 17}{2 \cdot 2 \cdot 7 \cdot 7} S^4 \right) - \\ &- y_n y_p \gamma \omega \eta S - \frac{1}{3} h^2 (y_n \eta + y_p \gamma \xi S) + \dots. \end{aligned} \quad (16)$$

В предельном случае чистого нематика ($y_p = 0$) в отсутствие магнитного поля ($h = 0$) выражение (16) совпадает с ранее полученным в работе [10].

Минимизация (16) по η и S дает уравнения ориентационного и магнитного равновесия суспензии УНТ в нематическом ЖК

$$\left[y_n - 5\tau \left(1 - \frac{5}{7}\eta + \frac{85}{49}\eta^2 \right) \right] \eta + y_p \gamma \omega S + \frac{1}{3}h^2 = 0, \\ \left[y_p \gamma (\omega_p + \kappa\tau) - 5\tau \left(1 - \frac{5}{7}S + \frac{85}{49}S^2 \right) \right] S + \\ + y_n \omega \eta + \frac{1}{3}\xi h^2 = 0. \quad (17)$$

Эти уравнения определяют зависимости параметров ориентационного порядка η и S от температуры τ и магнитного поля h . Здесь нужно отметить, что согласно анализу, проведенному в работе [10], радиус сходимости разложений (15) близок к $R \cong 0.49 \pm 0.01$, поэтому полученное разложение Ландау (16) применимо лишь в окрестности точки фазового перехода первого рода упорядоченная — изотропная фаза, где значение параметра порядка ЖК $\eta \approx 0.4$. Кроме этого, параметр порядка нанотрубок S также не должен отвечать сильно упорядоченному состоянию, т.е. должен быть меньше или принимать близкие к η значения. Таким образом, полученная система уравнений (17) будет некорректно описывать поведение суспензии при сильной ориентационной связи молекул ЖК и УНТ ($\omega \gg 1$), при сильном стерическом и дисперсионном взаимодействии нанотрубок ($\kappa \gg 1$, $\omega_p \gg 1$), высокой концентрации примеси и больших значениях магнитного поля h .

В отсутствие магнитного поля ($h = 0$) уравнения ориентационного равновесия (17) допускают решение $\eta = S = 0$, отвечающее изотропной фазе. Уравнения (17) позволяют найти температуру Кюри–Вейсса, ниже которой изотропная фаза становится абсолютно неустойчивой

$$\tau_* = \frac{y_n + y_p \gamma \omega_p}{10} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4y_p y_n \gamma (\omega^2 - \omega_p)}{(y_n + y_p \gamma \omega_p)^2}} \right). \quad (18)$$

При высоких температурах, когда суспензия находится в изотропной фазе, с ростом концентрации УНТ в системе сильно вытянутых частиц, к которым относятся УНТ, одни только стерические взаимодействия приводят к нематическому упорядочению примеси. Вследствие ориентационной связи между компонентами суспензии упорядочение УНТ передается матрице, чему отвечает слабо упорядоченная паранематическая фаза. Система (17) позволяет определить критическую концентрацию нанотрубок y_p^* , выше которой в отсутствие магнитного поля высокотемпературная изо-

тропная фаза является абсолютно неустойчивой по отношению к паранематической фазе

$$y_p^* = \frac{5\tau - \gamma\omega^2 - \gamma(5\tau - 1)(\omega_p + \kappa\tau)}{2\gamma(\omega_p + \kappa\tau - \omega^2)} \times \\ \times \left[1 - \sqrt{1 + \frac{20\tau\gamma(5\tau - 1)(\omega_p + \kappa\tau - \omega^2)}{(5\tau - 5\gamma\tau(\omega_p + \kappa\tau) + \gamma(\omega_p + \kappa\tau - \omega^2))^2}} \right]. \quad (19)$$

Анализ и обсуждение различных предельных случаев для выражений (18) и (19) представлены в работе [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами получено представление свободной энергии суспензии УНТ в нематическом ЖК в форме разложения Ландау (16). Коэффициенты этого разложения выражены через параметры молекулярно-статистической модели среднего поля [8]: энергию сцепления УНТ с ЖК-матрицей ω , параметры ω_p и κ , соответственно учитывающие дисперсионное притяжение и интенсивность стерического отталкивания УНТ, отношение объемов молекул и нанотрубок γ и объемные доли компонентов суспензии y_n и y_p .

Перепишем разложение (16) в размерном виде

$$\frac{Fv_n}{V} = \frac{5}{2} y_n k_B \left(T - \frac{y_n \lambda}{5k_B} \right) \eta^2 + \frac{1}{2} y_p \gamma^2 \left(\frac{\omega_p}{\lambda} + \kappa k_B T \right) \times \\ \times \left(\frac{5k_B T}{\gamma(\omega_p/\lambda + \kappa k_B T)} - y_p \right) S^2 - \\ - y_n k_B T \left(\frac{5 \cdot 5}{3 \cdot 7} \eta^3 - \frac{5 \cdot 5 \cdot 17}{2 \cdot 2 \cdot 7 \cdot 7} \eta^4 \right) - \\ - y_p \gamma k_B T \left(\frac{5 \cdot 5}{3 \cdot 7} S^3 - \frac{5 \cdot 5 \cdot 17}{2 \cdot 2 \cdot 7 \cdot 7} S^4 \right) - \frac{y_n y_p \gamma \omega}{\lambda} \eta S - \\ - \frac{1}{3} H^2 \left(y_n \chi_a^n \eta + y_p \gamma \chi_a^p S \right) + \dots, \quad (20)$$

из которого видно, что слагаемые $\sim \eta^3$, $\sim \eta^4$, $\sim S^3$ и $\sim S^4$ не зависят от констант среднего поля (λ , ω/λ и ω_p/λ), а значит имеют исключительно энтропийное происхождение.

Ранее в работах [13–15] была предложена феноменологическая теория суспензий УНТ в нематическом ЖК, где рассматривалось слабое [13] и сильное [14, 15] сцепление молекул ЖК и нанотрубок. В отличие от разложения (20), где ориентационная связь компонентов суспензии учитывается с помощью слагаемого $\sim \eta S$, в работах [13–15] предложены модифицированные формы энергии сцепления, содержащие вклады с более высокими степенями параметров порядка $\sim \eta S(1 - S/2)$ для слабого и $\sim \eta^2 S(1 - S/2)$ для сильного сцепле-

ний ЖК и нанотрубок. Такого рода вклады в свободную энергию (1) возможно ввести, используя слагаемые вида $\sim \eta_{ik} \eta_{kj} S_{ji}$, $\sim \eta_{ik} S_{kj} S_{ji}$ и $\sim \eta_{ik} \eta_{kj} S_{jl} S_{li}$, каждое из которых должно иметь в качестве множителя дополнительный параметр сцепления — некоторое среднее поле. В еще одной работе, посвященной феноменологической теории смеси двух лиотропных ЖК [16], для описания ориентационной связи компонентов смеси, в отличие от (1), использовались два инварианта вида $\sim \eta_{ik} S_{ik}$ и $\sim \eta_{ik} \eta_{kj} S_{jl} S_{li}$. В работе [17] рассматривалась феноменологическая теория суспензии УНТ в ЖК с молекулами палочкообразной или дискообразной формы. В одноосном случае представленный в [17] термодинамический потенциал имеет аналогичный (20) вид. Также нужно отметить работы по феноменологической теории сегнетоэлектрических частиц в нематическом ЖК [18, 19], где сцепление частиц с матрицей учитывалось с помощью слагаемого вида $\sim \eta S$. Однако, в отличие от рассматриваемого в настоящей статье случая дисперсионного взаимодействия молекул ЖК и УНТ, в работах [18, 19] сцепление примесных частиц с матрицей обусловлено электрической поляризацией молекул нематика, которую индуцируют электрические дипольные моменты частиц. В заключении обсудим результаты недавней работы [20], где был предложен альтернативный способ построения разложения свободной энергии в форме Ландау, исходя из теории среднего поля Майера—Заупе для двухкомпонентной смеси ЖК. В отличие от реализованного в настоящей статье подхода, основанного на методе эффективного поля, авторы работы [20] представили одночастичные ориентационные функции распределения молекул ЖК в виде разложения по полиномам Лежандра и далее разложили энтропию по степеням параметров порядка. Итоговое выражение для свободной энергии [20] имеет схожий с (20) вид с той разницей, что числовые коэффициенты при содержащих температуру слагаемых получились другими. Здесь нужно отметить, что полученные в настоящей работе выражения для температуры Кюри—Вейсса (18) и критической концентрации (19) согласуются с молекулярно-статистической теорией [8] и в предельном случае однокомпонентного нематика ($y_p = 0$) для точки Кюри получается известный результат $\tau_* = \tau_*^{LC} = 0.2$ [8, 10] в отличие от работы [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом эффективного поля построено разложение Ландау свободной энергии ЖК-суспензии УНТ, находящейся в магнитном поле, в виде ряда по степеням параметров порядка на основе термодинамического потенциала молекулярно-

статистической теории. Проведено сопоставление полученного разложения с феноменологическими теориями Ландау, которые были предложены для ЖК композитов УНТ, сегнетоэлектрических частиц, а также для бинарных смесей ЖК.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда развития теоретической физики и математики “БАЗИС” и Минобрнауки России (проект № FSNF-2023-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yadav S.P., Singh S. // Prog. Mater. Sci. 2016. V. 80. P. 38.
2. Draude A.P., Dierking I. // Nano Express. 2021. V. 2. Art. No. 012002.
3. Елецкий А.В. // УФН. 1997. Т. 167. № 9. С. 945; Eletsii A.V. // Phys. Usp. 1997. V. 40. No. 9. P. 899.
4. Белоненко М.Б., Глазов С.Ю., Мещерякова Н.Е. // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 12. С. 1709; Belonenko M.B., Glazov S.Yu., Meshcheryakova N.E. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2009. V. 73. No. 12. P. 1601.
5. Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 5. С. 684; Babaeva A.A., Alieva A.M., Terukov E.I. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 5. P. 623.
6. Кононенко О.В., Матвеев В.Н., Касумов Ю.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 7. С. 1032; Kononenko O.V., Matveeva V.N., Kasumov Yu.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2010. V. 74. No. 7. P. 991.
7. de Gennes P.G., Prost J. The physics of liquid crystals. Oxford: Clarendon Press, 1993. 598 p.
8. Петров Д.А., Захлевных А.Н., Манищуров А.В. // ЖЭТФ. 2018. Т. 154. № 2(8). С. 415; Petrov D.A., Zakhlevnykh A.N., Mantsurov A.V. // J. Exp. Theor. Phys. 2018. V. 127. No. 2. P. 357.
9. Rusakov V.V., Shliomis M.I. // J. Physique Lett. 1985. V. 46. Art. No. L935.
10. Katriel J., Kventzel G.F., Luckhurst G.R. et al. // Liq. Cryst. 1986. V. 1. P. 337.
11. Luckhurst G.R., Naemura S., Sluckin T.J. et al. // Phys. Rev. E. 2012. V. 5. Art. No. 031705.
12. Леонтович М.А. // ЖЭТФ. 1938. Т. 8. № 7. С. 844.
13. van der Schoot P., Popa-Nita V., Kralj S. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. Art. No. 4512.
14. Popa-Nita V., Kralj S. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. Art. No. 024902.
15. Lahiri T., Pushkar S.K., Poddar P. // Physica B. 2020. V. 588. Art. No. 412177.
16. Mukherjee P.K. // J. Mol. Liq. 2016. V. 220. P. 742.
17. Солдатов Л.А., Кладенок Л.А., Ларин Е.С. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 8. С. 953; Soldatov L.A., Kladenok L.A., Larin E.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. No. 8. P. 726.
18. Lopatina L.M., Selinger J.V. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. Art. No. 197802.
19. Mukherjee P.K. // Soft Mater. 2020. V. 19. P. 113.
20. Hölbl A., Pal K., Slavinec M., Kralj S. // Physica B. 2022. V. 642. Art. No. 414142.

**Liquid-crystal composites of carbon nanotubes in a magnetic field:
bridging from the molecular-statistical model to phenomenological theory****D. A. Petrov****Perm State University, Perm, 614990 Russia***e-mail: petrovda@bk.ru*

Based on the thermodynamic potential of the molecular-statistical mean-field theory of liquid-crystal composites of carbon nanotubes, a representation of the free energy in the form of the Landau expansion is obtained. The resulting expansion is compared with the previously proposed phenomenological theories.

УДК 532.783

МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ СПИРАЛЬНОСТЬ СУСПЕНЗИИ ХИРАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

© 2023 г. Д. П. Сокольчик¹, *, Д. В. Макаров¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Пермский государственный национальный исследовательский университет”, Пермь, Россия

*E-mail: dsokolchik@rambler.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Изучено основное состояние суспензии хиральных феррочастиц на основе нематического жидкого кристалла при учете конечного сцепления между примесной и жидкокристаллической подсистемами. Предложен дополнительный вклад в функционал свободной энергии, обусловленный хиральной формой примесных частиц, который описывает формирование самопроизвольной макроскопической спиральности ориентационной структуры нематического жидкого кристалла.

DOI: 10.31857/S0367676522700715, EDN: HGNBEI

ВВЕДЕНИЕ

Жидкокристаллические (ЖК) композитные материалы — это многокомпонентные вещества, уникально сочетающие в себе свойства жидких кристаллов (текучесть и анизотропию) с различными особенностями внедренных в них частиц дисперсной фазы [1–6]. ЖК матрицы в таких системах демонстрируют большое разнообразие возможных структур, причем многие из них могут проявляться в одном и том же материале [7]. При континуальном описании ЖК систем для характеристики расположения молекул используют единичный вектор (директор) $\vec{n}$, определяющий преимущественное направление длинных осей молекул. Так, например, в нематическом жидком кристалле (НЖК) — мезофазе, образованной ахиральными молекулами, — минимуму энергии в отсутствие внешних полей и ограничивающих поверхностей соответствует однородная параллельная ориентация молекул, т.е. пространственно однородное поле директора $\vec{n}$. В средах же, образованных хиральными (несовместимыми со своим зеркальным отражением) молекулами — холестерическими жидкими кристаллами (ХЖК) — директор спирально закручен в пространстве вокруг некоторой оси, называемой осью холестерической спирали [8, 9]. В зависимости от типа ЖК-матрицы соответствующие свойства проявляются и в композитной жидкокристаллической системе. Однако хиральный ЖК композит, обладающий геликоидальной структурой, можно приготовить не только добавлением в холестерический

ЖК примесных частиц, но и при помощи внедрения в нематический ЖК хиральных частиц различной физической природы [10–12].

В данной работе в рамках континуального подхода анализируется равновесная макроскопическая ориентационная структура суспензии хиральных феррочастиц на основе нематического жидкого кристалла в отсутствие внешних полей и границ. Из симметричных соображений предложен дополнительный вклад в свободную энергию суспензии, описывающий самопроизвольную макроскопическую спиральность (геликоидальность) ориентационной структуры ахирального жидкого кристалла.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим неограниченный образец ЖК-суспензии хиральных феррочастиц на основе нематического жидкого кристалла, которую для краткости будем называть хиральным ферроне-матиком (ХФН). Под хиральными феррочастицами в предлагаемой модели ферросуспензии подразумеваются частицы ферромагнетика, обладающие постоянным магнитным моментом и такой формой, которая не совмещается со своим зеркальным отображением при любой комбинации вращений и перемещений. Характерным примером таких частиц являются магнитные наноспираль [13]. В континуальном подходе равновесная структура и равновесные ориентационные переходы в ХФН могут быть изучены из условия ми-

нимума функционала полной свободной энергии $F = \int_V F_V dV$, где объемную плотность свободной энергии рассматриваемой суспензии, учитывая конечное сцепление между примесной и ЖК подсистемами, представим в следующем виде [1, 14, 15]:

$$\begin{aligned} F_V &= F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5 + F_6, \\ F_1 &= \frac{1}{2} [K_{11} (\operatorname{div} \vec{n})^2 + K_{22} (\vec{n} \cdot \operatorname{rot} \vec{n})^2 + K_{33} (\vec{n} \cdot \operatorname{rot} \vec{n})^2], \\ F_2 &= -\frac{Wf}{d} (\vec{n} \cdot \vec{m})^2, \quad F_3 = \alpha f (\vec{n} \cdot \vec{m}) (\vec{m} \cdot \operatorname{rot} \vec{n}), \quad (1) \\ F_4 &= \frac{k_B T}{v} f \ln f, \quad F_5 = -\frac{\chi_a}{2} (\vec{n} \cdot \vec{H})^2, \\ F_6 &= -M_S f (\vec{m} \cdot \vec{H}). \end{aligned}$$

Здесь $\vec{n}$ — директор НЖК, K_{11} , K_{22} , K_{33} — модули ориентационной упругости НЖК (константы Франка), $\vec{m}$ — директор хиральных частиц (единичный вектор, характеризующий направление преимущественной ориентации длинных осей частиц), совпадающий с вектором намагниченности среды, f — объемная доля примесных частиц в суспензии, $W > 0$ — поверхностная плотность энергии сцепления молекул НЖК с частицами, α — псевдоскалярная феноменологическая константа, d и v — поперечный диаметр и объем частицы. Слагаемое F_1 в (1) представляет собой плотность свободной энергии ориентационно-упругих деформаций поля директора $\vec{n}$ НЖК (потенциал Озеена—Франка). В ХФН ориентационное взаимодействие между подсистемами учтено с помощью вкладов F_2 и F_3 . Хорошо известный в физике ЖК суспензий вклад F_2 [14] связан с энергией поверхностного сцепления ЖК-матрицы и примесных частиц. В рассматриваемом случае константа W считается положительной, обеспечивая тенденцию к параллельной ориентации директоров $\vec{n}$ и $\vec{m}$ (планарное сцепление). Кроме того, из симметричных соображений в плотность свободной энергии (1) добавлен вклад F_3 , обусловленный хиральностью примесных частиц, зависящий от билинейной комбинации директоров $\vec{n}$, $\vec{m}$ и пропорциональный объемной доле частиц f . Наличие хиральной примеси приводит к нарушению исходной зеркальной симметрии среды, допуская наличие слагаемого в свободной энергии, содержащего произведение псевдоскалярной феноменологической константы α и первой степени псевдоскаляра $\vec{m} \cdot \operatorname{rot} \vec{n}$. Вклад энтропии смешения “идеального газа” примесных феррочастиц ХФН в (1) задается выражением F_4 [1]. Вклады F_5 и F_6 [14, 15] описывают взаимодействие диамагнитной ЖК-матрицы и феррочастиц с магнитным полем.

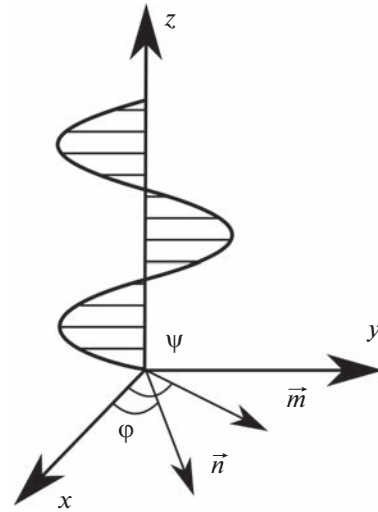


Рис. 1. Хиральный ферронематик: геометрия задачи.

Прежде чем исследовать поведение рассматриваемой системы в магнитном поле, необходимо определить равновесную ориентационную структуру ХФН в основном состоянии. В этом случае нужно считать вклады F_5 и F_6 в свободную энергию (1) равными нулю. Равновесные решения для полей $\vec{n}$ и $\vec{m}$ (рис. 1) будем искать в виде:

$$\vec{n} = (\cos \varphi, \sin \varphi, 0), \quad \vec{m} = (\cos \psi, \sin \psi, 0). \quad (2)$$

С учетом компонент директоров (2) безразмерная объемная плотность свободной энергии ХФН (1) примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{F_V}{K_{22} q_0^2} &= \frac{1}{2} \left(\frac{d\varphi}{d\zeta} \right)^2 - \\ &- \frac{f}{f_0} \cos^2 (\varphi - \psi) \left(\sigma + \frac{d\varphi}{d\zeta} \right) + \kappa \frac{f}{f_0} \ln f, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\zeta = \alpha f_0 z / K_{22} \equiv q_0 z$ — безразмерная координата, $\sigma = W f_0 / (d K_{22} q_0^2)$ — безразмерная энергия сцепления между ЖК-матрицей и примесными хиральными частицами, $\kappa = k_B T f_0 / (v K_{22} q_0^2)$ — сегрегационный параметр, $f_0 = N v / V$ — средняя концентрация примесных частиц.

Минимизация по углам φ и ψ полной свободной энергии F суспензии с учетом (3) приводит к уравнениям:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \varphi}{d\zeta^2} - \frac{d}{d\zeta} \left(\frac{f}{f_0} \right) \cos^2 (\varphi - \psi) - \\ - \frac{f}{f_0} \sin 2(\varphi - \psi) \left(\sigma + \frac{d\psi}{d\zeta} \right) = 0, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\frac{f}{f_0} \sin 2(\varphi - \psi) \left(\sigma + \frac{d\varphi}{d\zeta} \right) = 0, \quad (5)$$

определяющим равновесное ориентационное состояние ХФН. Минимизация F по объемной доле примесных частиц f , дает следующее выражение, характеризующие равновесное распределение частиц в ЖК-матрице:

$$f = f_0 Q \exp \left\{ \frac{\sigma + \varphi'}{\kappa} \cos^2 (\varphi - \psi) \right\},$$

$$Q^{-1} = p^{-1} \int_0^p \exp \left\{ \frac{\sigma + \varphi'}{\kappa} \cos^2 (\varphi - \psi) \right\} d\zeta, \quad (6)$$

где Q — константа, определяемая условием постоянства числа примесных частиц в образце $\int_V f dV = Nv$, а p — период ориентационной структуры среды.

АНАЛИЗ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЙ РАВНОВЕСИЯ

Проанализируем решения системы уравнений равновесия (4)–(6). Заметим, что первый интеграл уравнения равновесия (4) может быть записан следующим образом:

$$\frac{d\varphi}{d\zeta} - \frac{f}{f_0} \cos^2 (\varphi - \psi) = C - 1, \quad (7)$$

где C — константа интегрирования.

Уравнение связи (5) дает три соотношения для углов ориентации директоров ЖК и примесной подсистем, а именно:

$$\text{I: } \varphi = \psi, \quad (8)$$

это решение соответствует параллельной ориентации $\vec{n}$ и $\vec{m}$. Из уравнений (4) и (6) с учетом выражения (7) следует однородное распределение примесных частицы в НЖК-матрице: $f = f_0$. Это, в свою очередь, приводит к выражению $d\varphi/d\zeta = C$, т.е. линейной зависимости углов поворота директоров ХФН от пространственной координаты. В данном случае выражение для плотности свободной энергии ХФН (3) примет следующий вид:

$$F_V^{(I)} = \frac{C^2}{2} - C - \sigma + \kappa \ln f_0.$$

Минимизируя $F_V^{(I)}$ по константе интегрирования C , имеем

$$F_V^{(I)} = -\frac{1}{2} - \sigma + \kappa \ln f_0. \quad (9)$$

$$\text{II: } \varphi = \psi + \pi/2, \quad (10)$$

данное решение отвечает ортогональной ориентации директоров $\vec{n}$ и $\vec{m}$ в среде и так же приводит к однородному распределению частиц в ЖК матрице: $f = f_0$. Подстановка решения (10) в уравнение (4) дает выражение $d\varphi/d\zeta = C - 1$, соответ-

ственно, плотность свободной энергии ХФН (3) в этом случае примет вид

$$F_V^{(II)} = \frac{C^2}{2} - C + \frac{1}{2} + \kappa \ln f_0.$$

Минимизация $F_V^{(II)}$ по константе интегрирования дает $C = 1$, откуда следует

$$F_V^{(II)} = \kappa \ln f_0 \quad (11)$$

и выражение $d\varphi/d\zeta = 0$, описывающее незакрученное ориентационное состояние среды с однородными полями директоров $\vec{n}$ и $\vec{m}$.

$$\text{III: } \frac{d\varphi}{d\zeta} = -\sigma, \quad (12)$$

это частное решение описывает закрученную ориентационную структуру суспензии, характеристики которой определяются параметром сцепления σ и не зависят от концентрации хиральных частиц. В этом случае плотность свободной энергии примет вид

$$F_V^{(III)} = \frac{\sigma^2}{2} + \kappa \ln f_0. \quad (13)$$

Сравнение выражений (9), (11) и (13) для энергий ХФН показывает, что минимальному значению плотности энергии соответствует выражение $F_V^{(I)}$ (9). Заметим, что оно меньше и плотности свободной энергии однородной фазы суспензии ($d\varphi/d\zeta = 0$, $\varphi = \psi$, $f = f_0$):

$$F_V^{(0)} = -\sigma + \kappa \ln f_0.$$

Таким образом, минимуму энергии ХФН в отсутствие внешних полей и ограничивающих поверхностей отвечает следующее решение (в разном виде) уравнений равновесия (4)–(6):

$$\varphi = \psi = \frac{\alpha f_0}{K_{22}} z,$$

описывающее ориентационную структуру ХФН, задаваемую векторными полями (2)

$$\vec{n} = \vec{m} = (\cos q_0 z, \sin q_0 z, 0). \quad (14)$$

Из формулы (14) видно, что оба директора (для нематика и частиц) вращаются вдоль оси z (см. рис. 1) с периодом ориентации

$$p_0 = \frac{2\pi}{q_0},$$

являющимся шагом спиральной (геликоидальной) структуры ХФН. Здесь параметр $q_0 \equiv \alpha f_0 / K_{22}$ играет роль волнового числа (параметра хиральности) спирали. Он зависит от средней объемной доли хиральных частиц f_0 , модуля кручения Франка K_{22} и псевдоскалярной феноменологической

константы α . Знак α определяет направление закручивания спирали ХФН. Для $f_0 \sim 10^{-5}$ [1, 14], $K_{22} \sim 10^{-7}$ дин [8] и шага спиральной структуры $p_0 = 2\pi/q_0 \sim 10^{-3}$ см, доступного для регистрации в диапазоне видимого света, оценка неизвестной константы $\alpha \sim 10$ дин/см. Если предположить большую величину шага у спиральной структуры ХФН, что свойственно, например, нематохолестерическим смесям, то значение константы α может быть уменьшено вплоть до типичных энергий сцепления ЖК с поверхностью $W \sim 10^{-3} - 10^{-1}$ дин/см [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен дополнительный вклад в функционал свободной энергии НЖК, обусловленный хиральной формой примесных частиц. Показано, что он приводит к формированию самопроизвольной макроскопической спиральности ориентационной структуры нематика, зависящей от концентрации примесной фазы и материальных параметров ЖК матрицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект № FSNF-2023-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brochard F., de Gennes P. // J. de Physique. 1970. V. 31. P. 691.
2. Garbovskiy Y.A., Glushchenko A.V. // Solid State Phys. 2010. V. 62. P. 1.
3. Чаусов Д.Н., Курилов А.Д., Беляев В.В. // Жидк. крист. и их практ. исп. 2020. Т. 20. № 2. С. 6.
4. Petrov D.A., Skokov P.K., Zakhlevnykh A.N., Makarov D.V. // Beilstein J. Nanotechnol. 2019. V. 10. P. 1464.
5. Makarov D.V., Novikov A.A. // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 532. Art. No. 167967.
6. Сокольчик Д.П., Макаров Д.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 2. С. 187; Sokolchik D.P., Makarov D.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 2. P. 134.
7. Kleman M., Lavrentovich O.D. Soft matter physics: an introduction. N.Y.: Springer, 2003. 637 p.
8. Blinov L.M. Structure and properties of liquid crystals. Dordrecht: Springer, 2011. 439 p.
9. de Gennes P.G., Prost J. The physics of liquid crystals. Oxford: Clarendon Press, 1995. 596 p.
10. Sharma A., Mori T., Lee H.C. et al. // ACS Nano. 2014. V. 8. Art. No. 11966.
11. Sharma A., Mori T., Nemati A. et al. // Mater. Advances. 2022. V. 3. No. 8. P. 3346.
12. Nemati A., Querciagrossa L., Callison C. et al. // Sci. Advances. 2022. V. 8. No. 4. Art. No. eabl4385.
13. Morozov K.I., Leshansky A.M. // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 1580.
14. Burylov S.V., Raikher Yu.L. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 258. P. 107.
15. Захлевных А.Н., Макаров Д.В. // Жидк. крист. и их практ. исп. 2010. № 2(32). С. 58.
16. Blinov L.M., Chigrinov V.G. Electrooptic effects in liquid crystal materials. Springer Science & Business Media, 1996. 476 p.

Macroscopic helicity of a suspension of chiral magnetic particles based on nematic liquid crystal

D. P. Sokolchik^{a,*}, D. V. Makarov^a

^a Perm State University, Perm, 614990 Russia

*e-mail: dsokolchik@rambler.ru

The basic state of a suspension of chiral ferroparticles based on a nematic liquid crystal is studied when the finite coupling between the impurity and liquid crystal subsystems is considered. An additional contribution to the free energy functional due to the chiral shape of impurity particles, which describes the formation of spontaneous macroscopic helicity of the orientational structure of a nematic liquid crystal, is proposed.

УДК 537.622.4:537.311.322

РОЛЬ ЗАМЕЩЕНИЙ МАРГАНЦЕМ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ИЗМЕНЕНИИ МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАГНИТОЭЛЕКТРИКОВ $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05$ и 0.15)

© 2023 г. Т. Н. Тарасенко¹*, В. И. Михайлов¹, З. Ф. Кравченко¹, В. В. Бурховецкий¹,
А. И. Изотов¹, Ю. А. Легенький², А. М. Живулько³, К. И. Янушкевич³, С. С. Аплеснин⁴

¹Государственное бюджетное учреждение

“Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина”, Донецк, Россия

²Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования

“Донецкий национальный университет”, Донецк, Россия

³Государственное научно-производственное объединение

“Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению”, Минск, Беларусь

⁴Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

“Сибирский государственный университет науки и технологий имени М.Ф. Решетнева”, Красноярск, Россия

*E-mail: t.n.tarasenko@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Образцы системы твердых растворов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05$ и 0.15) являются ферромагнетиками и полупроводниками. Увеличение x приводит к уменьшению температуры Кюри ($T_C = 605$ К для $x = 0.05$ и 550 К для $x = 0.15$) и росту диэлектрической проницаемости ϵ при комнатной температуре. Уменьшение значения удельной намагниченности с увеличением x связано с перераспределением объемов ферромагнитной и антиферромагнитной фаз.

DOI: 10.31857/S0367676522700727, EDN: HGNYMZ

ВВЕДЕНИЕ

Феррит висмута BiFeO_3 (BFO), благодаря достаточно высоким температурам сегнетоэлектрического ($T_C = 1083$ К) и магнитного ($T_N = 643$ К) упорядочений, представляет практический интерес при разработке магнитооптических материалов. Наличие пространственно модулированной спиновой структуры (период циклоиды 62 нм) в BFO не позволяет реализовать в устройствах микроэлектроники линейный магнитоэлектрический эффект и спонтанную намагниченность [1, 2].

Сегнетоэлектрические свойства BFO, также как и для мультиферроика BiMnO_3 [3], определяются наличием изолированной пары (“lone pair”) $6s^2$ -электронов на внешней электронной оболочке ионов Bi^{3+} , занимающих А-узлы перовскитной ячейки ABO_3 . Такая стереохимически активная пара $6s^2$ -электронов ответственна за смещение иона Bi^{3+} вдоль $\langle 111 \rangle$ оси перовскита, что приводит к изменению расстояний между ионом висмута и ионами кислорода и исчезновению центра симметрии. При этом катионы Fe^{3+} и Bi^{3+} расположены в ячейке таким образом, что создаются

условия для возникновения спонтанной поляризации [4].

Деформация кристаллической структуры BiMnO_3 обусловлена поляризацией ионов Bi^{3+} и эффектом Яна–Теллера [5].

Твердые растворы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BiMnO}_3$ в диапазоне малых замещений железа марганцем могут представлять практический интерес, поскольку манганит висмута BiMnO_3 также является мультиферроиком, но в отличие от феррита висмута, манганит висмута – ферромагнетик с температурой ферромагнитного (ФМ) упорядочения $T_C = 100$ К, при этом температура его ферроэлектрического упорядочения составляет $\sim 750\text{--}780$ К [3, 5–7].

В пленках феррита висмута, легированного марганцем, $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0.0 < x < 0.15$), обнаружен фотоиндуцированный диодный эффект в ближней инфракрасной и фиолетовой областях спектра в широкой области температур [8]. Если в обычном диоде p - n переход определен химически, и его направление задано, то в этом случае направление перехода можно менять потоком света и создавать приборы для оптоэлектроники.

Нами исследованы кристаллическая структура и магнитные свойства наноразмерных (90–100 нм) порошков и пленок BiMnO_3 и $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ [7]. Предложен метод низкотемпературного синтеза поликристаллических порошков этих соединений методом совместного осаждения гидроокисей. Установлено, что кристаллическая структура обоих соединений относится к моноклинной сингонии, пространственная группа $C2$. Для усиления проявления структурных и магнитных характеристик проведено компактирование порошкообразных BiMnO_3 и $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ в условиях высоких давлений ($P \sim 4$ ГПа) и температур ($T \sim 750^\circ\text{C}$). В результате структурные рефлексы нецентросимметричной пространственной группы $C2$ полностью проявились, а удельная намагниченность BiMnO_3 возросла $\sim$ в 2.5 раза. Показано, что температура ферромагнитного упорядочения BiMnO_3 как до, так и после воздействия высоких давлений $T_c \approx 100$ К.

На основе результатов работы [9] установлено, что ионы Mn^{3+} в соединениях BFO могут занимать позиции Fe^{3+} . Магнитоактивные ионы Mn^{3+} , внедренные в В-позиции перовскитной структуры ABO_3 , вместо ионов Fe^{3+} , создают дополнительные локальные искажения кислородных октаэдров, характерные для BiMnO_3 .

В [10] методом спектроскопии комбинационного рассеяния в тонких пленках BFO, легированных ионами Mn^{3+} , показано, что вследствие эффекта Яна–Теллера деформация октаэдров $(\text{Mn/Fe})^{3+}\text{O}_6$ проявлялась орторомбическим искажением структуры. При изучении индуцированных марганцем деформаций в тонких пленках BFO [11] с увеличением содержания Mn^{3+} наблюдалось проявление тетрагональной фазы. Полученные результаты объясняются локальным понижением симметрии и локально индуцированной деформацией окружения Fe^{3+} , т.е., октаэдра $(\text{Mn/Fe})^{3+}\text{O}_6$.

Методом твердофазного синтеза можно получать составы BFO с размером кристаллитов порядка нескольких микронов, что в десятки раз превосходит период циклоиды (62 нм). Поэтому в однофазных образцах BFO должна сохраняться циклоидная структура и будет отсутствовать линейный магнитоэлектрический эффект [12, 13].

Очевидно, что магнитные свойства твердых растворов замещения $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{BiMnO}_3$ определяются ионами Fe^{3+} и Mn^{3+} . При равенстве их ионных радиусов [9] ион Mn^{3+} имеет на один $3d$ -электрон меньше, чем ион Fe^{3+} . Четыре $3d$ -электрона иона Mn^{3+} должны приводить к Ян–Теллеровской деформации окружающего его кислородного октаэдра [14]. В работе [15] методами исследования тонкой структуры спектров по-

глощения рентгеновских лучей и дифференциального термического анализа показано, что замещение в BFO ионов Fe^{3+} ионами Mn^{3+} приводит к уменьшению длины связи $\text{Bi}-\text{O}$ и Ян–Теллеровской деформации октаэдров Fe/MnO_6 . При малых замещениях ионов железа Fe^{3+} на ионы марганца Mn^{3+} в BFO наблюдается увеличение намагниченности насыщения, достигающее максимального значения при $x = 0.03$. Дальнейшее увеличение концентрации x приводит к уменьшению намагниченности до величин, характерных для BFO. Исследования локальной структуры $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ свидетельствуют о сосуществовании двух кристаллографических фаз $R3c$ и $Pbnm$ в диапазоне концентраций замещений $0.03 < x < 0.2$ [15].

Установлено, что увеличение удельной намагниченности $M(x)$ обусловлено усилением Ян–Теллеровских искажений при замещении Fe^{3+} на Mn^{3+} до концентрации $x = 0.03$ [15]. Сосуществование двух кристаллографических фаз $R3c$ и $Pbnm$ имеет место в составах $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ в диапазоне концентраций $0.03 \leq x \leq 0.2$, каждая из них имеет свое значение намагниченности насыщения M_s , при этом $M_s(R3c) > M_s(Pbnm)$ [15]. С увеличением содержания марганца происходит перераспределение объемов этих фаз: $V(R3c)$ уменьшается, а $V(Pbnm)$ увеличивается. В итоге суммарный магнитный момент при некоторой концентрации Mn^{3+} достигает максимума, а при дальнейшем увеличении концентрации x уменьшается.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение удельной намагниченности составов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05$ и 0.15) σ проводилось пондеромоторным методом в режимах нагрева и охлаждения образцов в интервале температур $100 \leq T \leq 850$ К во внешнем магнитном поле с индукцией $B = 0.86$ Тл. Измерения электросопротивления и диэлектрических параметров выполнены на образцах в виде дисков диаметром 8 мм и толщиной 1 ± 0.001 мм с посеребренными торцами. Электросопротивление измерялось прибором Ш-300 в интервале температур $300 \leq T \leq 523$ К. Диэлектрические свойства образцов изучены в конденсаторной ячейке с обкладками в виде дисков $\varnothing 8$ мм с помощью LCR-метров E7-8 (частота 1 кГц) и E7-12 (1 МГц).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты рентгеноструктурного исследования и анализ микроструктуры полученных образцов приведены в [16]. Образцы синтезированы золь-гель методом. В работе [16] мы не наблюдали наличие второй кристаллографической фазы в

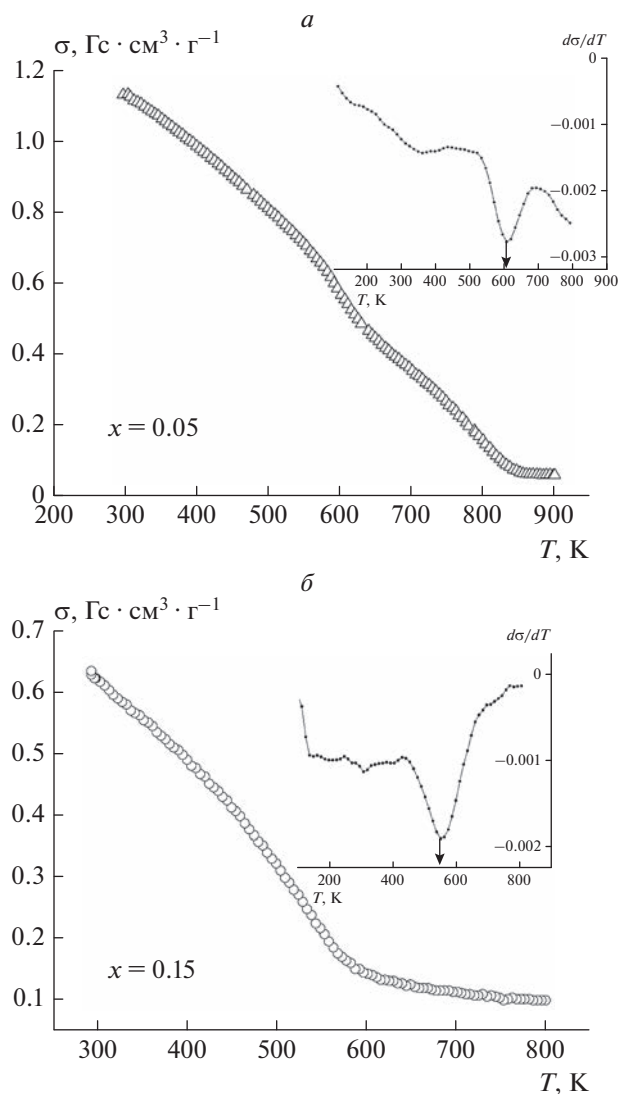


Рис. 1. Температурные зависимости удельной намагниченности $\sigma(T)$ образцов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$: $x = 0.05$ (а) и 0.15 (б). На вставках: температурные зависимости $d\sigma/dT(T)$.

образцах $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05$ и 0.15), а только лишь уменьшение ромбоэдрических искажений с увеличением концентрации марганца от 0.05 до 0.15 . Можно предположить, что фаза перовскита, типа *Pbnm*, присутствует в $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, поскольку метод рентгенодифракционного анализа дает усредненную картину, а методом комбинационного рассеяния света наши образцы не исследовались.

Для усиления проявления магнитных свойств полученные порошки (размер частиц ~ 40 нм) спрессованы и отожжены при $T = 850^\circ\text{C}$. Установлено, что все составы имеют ромбоэдрически искаженную структуру перовскита *R3c*. Рентгеновские дифрактограммы свидетельствуют о наличии нескольких рефлексов малой ин-

тенсивности примесных фаз (5–7% от основной фазы), которые обычно сопутствуют синтезу ВФО. Процентное содержание этих фаз уменьшается с увеличением содержания марганца. Результаты изучения морфологии поверхности излома образцов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05$ и 0.15) выявили зависимость среднего размера гранул $d_{\text{ср}}$ от x : с ростом x $d_{\text{ср}}$ уменьшается от ≈ 491 нм (для $x = 0$) до ≈ 218 нм (для $x = 0.15$).

На рис. 1а и 1б представлены температурные зависимости удельной намагниченности $\sigma(T)$ составов $x = 0.05$ и $x = 0.15$. Предполагается, что существует вклад в намагниченность от примесных фаз. Полученные зависимости $\sigma(T)$ характерны для ферромагнетиков. Намагниченность сложных соединений, содержащих помимо АФМ фазы и ФМ фазу, при низких температурах определяется намагниченностью ФМ фазы, величина которой уменьшается с повышением температуры. Температуру Кюри упорядочения ФМ фазы T_C определяют по наиболее резкому уменьшению удельной намагниченности с температурой, т.е. с помощью производной $d\sigma/dT$. На вставках к рис. 1а и 1б показано, что наиболее значительное уменьшение удельной намагниченности происходит при $T_C = 605$ К для $x = 0.05$ и при $T_C = 550$ К для $x = 0.15$. Увеличение содержания марганца приводит к уменьшению температуры Кюри.

В перовските $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ионы Mn^{3+} также, как и в BiMnO_3 , могут занимать три неэквивалентные позиции и иметь несколько сверхобменных связей $\text{Mn}-\text{O}-\text{Fe}$, которые, как и $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ -связи в BiMnO_3 , могут быть как ФМ, так и АФМ [3]. Преобладанием числа соответствующих связей и определяется тип результирующего магнитного упорядочения в $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$.

Уменьшение величины удельной намагниченности с ростом концентрации марганца косвенно свидетельствует о наличии второй фазы перовскита типа орторомбической *Pbnm*: при 300 К $\sigma(x = 0.05)$ составляет $1.12 \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$, а $\sigma(x = 0.15) = 0.63 \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$.

Уменьшение величины удельной намагниченности с ростом x может свидетельствовать о перераспределении объемов ФМ и АФМ фаз: число ФМ сверхобменных связей $\text{Mn}-\text{O}-\text{Fe}$ уменьшается, а АФМ — увеличивается. С увеличением содержания марганца преобладающим становится АФМ упорядочение, как показано в [17]: Mn приводит к трансформации спиральной спиновой структуры ВФО в коллинеарную АФМ структуру со спином, направленным вдоль оси c .

Зависимость $R(T)$ для $x = 0.05$ (так же как и для $x = 0.15$) является типично полупроводниковой в температурном интервале $300 \leq T \leq 420$ К (рис. 2а, 2б). Соединение BiFeO_3 является диэлектриком во всем диапазоне температур. Оце-

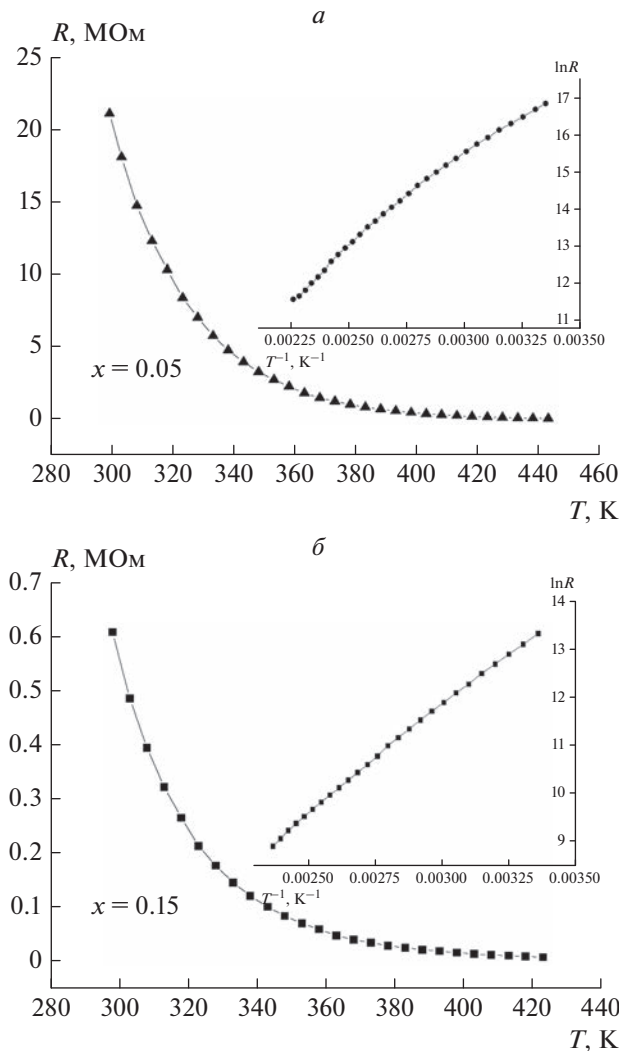


Рис. 2. Температурные зависимости электрического сопротивления $R(T)$ образцов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$: $x = 0.05$ (а) и 0.15 (б). На вставках: зависимости $\ln R(T^{-1})$ для определения ширины запрещенной зоны.

нена ширина запрещенной зоны с использованием зависимости

$$\Delta E = 2k \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{R_1}{R_2},$$

Таблица 1. Диэлектрические параметры образцов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

x	1 кГц (Е7–8)			1 МГц (Е7–12)		
	$\text{tg} \delta$	G , мкСм	$\epsilon \pm \Delta \epsilon$	$\text{tg} \delta$	G , мкСм	$\epsilon \pm \Delta \epsilon$
0	0.2	3.3	17.5 ± 0.5	0.019	1.97	11.8 ± 0.5
0.05	0.17	1.5	30.75 ± 0.5	0.022	3.15	20.4 ± 0.5
0.15	0.1	2.05	126.6 ± 1.0	0.025	3.37	24.1 ± 0.5

где $k = 8.617343 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-1}$ — постоянная Больцмана. Установлено, что состав $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ имеет ширину запрещенной зоны $\Delta E = 1.03 \text{ эВ}$, а $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ — $\Delta E = 0.8 \text{ эВ}$. Диэлектрическая проницаемость ϵ определялась как отношение емкости ячейки с образцом C_x к емкости пустой ячейки C_{air} : $\epsilon_x = C_x / C_{\text{air}}$, $C_x = (\epsilon_x \epsilon_0 S) / d$, $C_{\text{air}} = (\epsilon_{\text{air}} \epsilon_0 S) / d$, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$, S — площадь обкладок и d — расстояние между обкладками [18]. Диэлектрические параметры образцов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05$ и 0.15) представлены в табл. 1. С увеличением концентрации x наблюдается тенденция к увеличению диэлектрической проницаемости ϵ при комнатной температуре по сравнению с ϵ для ВФО. На частоте 1 кГц: $\epsilon \approx 31$ для $x = 0.05$, что в 1.8 раза больше, чем $\epsilon \approx 17.5$ для ВФО и $\epsilon \approx 127$ для $x = 0.15$, что в 7.2 раза больше, чем для ВФО. На частоте 1 МГц — значение диэлектрической проницаемости увеличивается по сравнению с ϵ для ВФО соответственно при $x = 0.05$ — в 1.7 раза, а при $x = 0.15$ — в 2.4 раза.

Полученные результаты подтверждаются данными работ [19–21], в которых было показано, что значение диэлектрической проницаемости ВФО может быть увеличено замещением железа марганцем как в тонких пленках [19], так и в объемных образцах $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ с размерами кристаллитов до нескольких сотен нанометров [20, 21]. Диэлектрические потери уменьшаются по мере увеличения концентрации марганца [19, 21]. С увеличением частоты и диэлектрическая проницаемость, и тангенс угла потерь уменьшаются [19, 21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены магнитные и диэлектрические характеристики составов твердых растворов $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.05$ и 0.15), синтезированных золь-гель методом, имеющих ромбоэдрически искаженную структуру перовскита $R3c$ [16]. Замещение железа марганцем приводит к стабилизации структуры перовскита и уменьшению ромбоэдрических искажений.

Составы с $x = 0.05$ и 0.15 проявляют ферромагнитные свойства, увеличение содержания марганца приводит к понижению температуры Кюри: $T_C = 605 \text{ К}$ для $x = 0.05$ и 550 К для $x = 0.15$.

При равенстве ионных радиусов ион Mn^{3+} имеет на один $3d$ -электрон меньше, чем ион Fe^{3+} . Четыре $3d$ -электрона магнитоактивных ионов Mn^{3+} возмущают электронную структуру октаэдров Fe/MnO_6 . Вследствие замещения Fe^{3+} на Mn^{3+} возникают янтеллеровские искажения кислородных октаэдров Fe/MnO_6 . Изменение величины удельной намагниченности при $x = 0$; 0.05 и 0.15 может свидетельствовать о перераспределении содержания ФМ и АФМ фаз в составах: число ФМ связей $\text{Mn}-\text{O}-\text{Fe}$, соответственно, уменьшается, а АФМ — увеличивается.

Составы $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ при $x = 0.05$ и 0.15 являются полупроводниками. Определена ширина запрещенной зоны: $\Delta E = 1.03$ эВ при $x = 0.05$ и $\Delta E = 0.8$ эВ для $x = 0.15$. Установлено, что с увеличением концентрации x наблюдается тенденция изменения диэлектрической проницаемости ϵ при комнатной температуре в сторону увеличения по сравнению с ϵ для ВФО: на частоте 1 кГц для $x = 0.05$ — в 1.8 раза, а при $x = 0.15$ — в 7.2. На частоте 1 МГц — изменение диэлектрической проницаемости соответственно для $x = 0.05$ — в 1.7 раза, а при $x = 0.15$ — в 2.4 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fiebig M. // J. Phys. D. 2005. V. 38. No. 8. Art. No. R123.
2. Dos Santos M., Cheetham A.K., Atou T. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. Art. No. 064425.
3. Bucci J.D., Robertson B.K., James W.J. // J. Appl. Cryst. 1972. V. 5. P. 187.
4. Пятаков А.П., Звездин А.К. // УФН. 2012. V. 186. № 6. С. 593; Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. // Phys. Usp. 2012. V. 55. No. 6. P. 557.
5. Atou T., Chiba H., Ohoyama K. et al. // J. Solid State Chem. 1999. V. 145. No. 2. P. 639.
6. Dos Santos M., Parashar S., Raju A.R. et al. // Solid State Commun. 2002. V. 122. No. 1–2. P. 49.
7. Тарасенко Т.Н., Кравченко З.Ф., Каменев В.И. и др. // Физ. и техн. высоких давл. 2010. Т. 20. № 4. С. 70; Tarasenko T.N., Kravchenko Z.F., Kamenev V.I. et al. // Phys. High Press. Technol. 2010. V. 10. No. 4. P. 70.
8. Aplesnin S.S., Kretinin V.V., Masyugin A.N. et al. // Semicond. Sci. Technol. 2019. V. 34. Art. No. 095007.
9. Shannon R.D. // Acta Cryst. 1976. V. A32. P. 751.
10. Kartopu G., Lahmar A., Habouti S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. Art. No. 151910.
11. Gupta S., Tovar M., Gupta V. // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 5997.
12. Ianculescu A., Gheorghiu F.P., Postolache P. et al. // J. Alloys Compounds. 2010. V. 504. No. 2. P. 420.
13. Shigematsu R., Asakura T., Yamamoto H. et al. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 112. Art. No. 192905.
14. Hill N.A., Filippetti A. // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 242. P. 976.
15. Chen L., Zheng L., He Y. et al. // J. Alloys Compounds. 2015. V. 633. P. 216.
16. Тарасенко Т.Н., Михайлов В.И., Кравченко З.Ф. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1307; Tarasenko T.N., Mikhaylov V.I., Kravchenko Z.F. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 9. P. 1113.
17. Sosnovska I., Schafer W., Kockelmann W. et al. // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. Art. No. S1040.
18. Тарасенко Т.Н., Михайлов В.И., Каменев В.И. и др. // Матер. IV Междунар. науч. конф. “Донецкие чтения 2019”. Т. 1. Физ.-мат. и тех. науки. Ч. 2. (Донецк, 2019). С. 139.
19. Riaz S., Shah S.M.H., Akbar A. et al. // J. Sol.-Gel. Sci. Technol. 2015. V. 74. No. 2. P. 329.
20. Chandel S., Thakur P., Tomar M. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. No. 16. Art. No. 13750.
21. Sharma A.D., Hemanta H., Sharma H.B. // Ferroelectrics. 2017. V. 519. P. 187.

The role of manganese substitutions of iron cationes in changes of magnetic and electrical characteristics of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ magnetoelectrics ($x = 0.05$ and 0.15)

T. N. Tarasenko^{a,*}, V. I. Mikhaylov^a, Z. F. Kravchenko^a, V. V. Burkhovetskiy^a, A. I. Izotov^a, Yu. A. Legenkii^b, A. M. Zhyvulka^c, K. I. Yanushkevich^c, S. S. Aplesnin^d

^a Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, 283048 Russia

^b Donetsk National University, Donetsk, 283001 Russia

^c Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences Belarus, Minsk, 220072 Belarus

^d Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, 660037 Russia

*e-mail: t.n.tarasenko@mail.ru

The samples of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ solid solution system ($x = 0.05$ and 0.15) are ferromagnetics and semiconductors unlike BiFeO_3 . Growth of x leads to a decrease in Curie temperature ($T_C = 605$ K for $x = 0.05$ and 550 K for $x = 0.15$) and growth of dielectric permittivity ϵ at room temperature. The decrease in the value of specific magnetization with increasing x is due to the redistribution of the volumes of ferromagnetic and antiferromagnetic phases.

УДК 537.621

УПРАВЛЕНИЕ РЕЖИМАМИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ СПИНОВОЙ ВОЛНЫ В ВОЛНОВОДЕ ИЗ ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА ПОСРЕДСТВОМ ЛОКАЛЬНОГО ЛАЗЕРНОГО НАГРЕВА

© 2023 г. В. А. Губанов¹ *, В. В. Кругляк², А. В. Садовников¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского”,
Саратов, Россия

²Факультет физики и астрономии, Эксетерский университет, Эксетер, Великобритания

*E-mail: vladmeen@gmail.com

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Представлены результаты микромагнитного моделирования магнитной структуры на поверхности пленки железо-иттриевого граната (ЖИГ), где создавалась область измененной намагниченности насыщения путем фокусированного лазерного излучения. На основе построенных амплитудно-частотных характеристик прохождения сигнала через магнитную структуру с областью нагрева показана возможность реализации режимов фильтрации спин-волнового сигнала при изменении диаметра нагреваемой области на поверхности ЖИГ.

DOI: 10.31857/S0367676522700739, EDN: HGRFAB

В настоящий момент отчетливо проявились недостатки существующей компонентной базы систем обработки информационных сигналов, основанных на полупроводниковой электронике. Сложности, ограничивающие рост тактовых частот полупроводниковых микросхем, связаны с повышением тепловыделения за счет увеличения плотности транзисторов как в латеральном направлении отдельно взятого слоя интегральной микросхемы, так и за счет увеличения количества слоев и элементов межсоединений в ультра больших интегральных схемах [1, 2]. Использование магнонов — квантов спиновых волн (СВ) — позволяет в одном модуле устройства совместить узлы генерации, передачи и обработки информационного сигнала, при этом обработки без выделения тепла ввиду отсутствия переноса электрического заряда [3–7].

В последнее время большой интерес представляет интеграция магнитных логических устройств с полупроводниковыми для создания нового класса логических устройств. Первым шагом такой интеграции можно назвать развитие технологий создания ферромагнитных структур на полупроводниковых подложках [8, 9]. В полупроводниковой электронике создаются трехмерные логические устройства, то перспективным является создание комплементарной базы для создания многомерных топологических систем (МТС). МТС созда-

ются из примитивных функциональных блоков с частотными и/или пространственными режимами селекции распространения сигнала и могут лежать в основе парадигмы устройств обработки данных следующего поколения [10]. Материалом, который может быть применим для решения данных задач, могут выступать пленки ЖИГ [11] за счет сверхнизкого затухания спиновых волн, и как следствие, значительно большим значением длины распространения СВ по сравнению с проводящими ферромагнитными материалами, используемыми в магнотронике (NiFe, CoFeB, Co) [12].

Свойства СВ в многомерных системах определяются дипольными и обменными взаимодействиями и могут управляться, к примеру, при использовании упругих деформаций [9, 13], лазерного излучения для изменения свойств ферритовых пленок [8] или лазерного излучения для локального лазерного нагрева структуры [14]. Последняя концепция основана на механизме поглощения лазерного излучения и локального нагрева, приводящему к изменению величины намагниченности насыщения и созданию нерегулярного спин-волнового канала в магнитных волноводах. В работе [15] показан эффект управления характеристиками передачи спиновой волны и формы сигнала при быстром нагреве и медленном охлаждении ферромагнитной пленки. Создаваемая область нагрева может иметь разные формы:

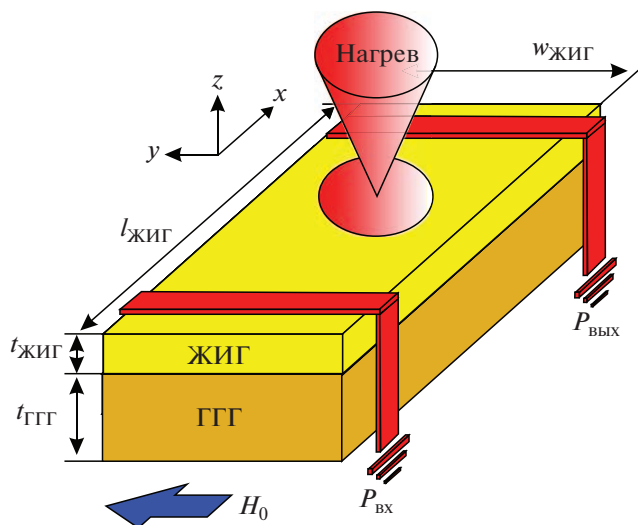


Рис. 1. Схематическое представление исследуемой структуры с локальным лазерным нагревом.

в виде прямоугольника, треугольника [16] и виде круга [17].

В волноводной системе ферромагнитных волноводов возможно создавать многогодное распространение спиновых волн в конфигурации Дэймона–Эшбаха (ДЭ) [18]. Раздельное возбуждение мод СВ является сложной задачей, т.к. источником в большинстве случаев является микрополосковая антенна, которая возбуждает всевозможные моды вдоль ширины волновода [19, 20]. Каждая ширинная мода обладает своей дисперсией и, как следствие, они обладают различными частотными диапазонами при одинаковых волновых числах (и наоборот). Для распространения определенной ширинной моды СВ могут использоваться L и T образные волноводы [21, 22], в которых при переходе из разных сегментов структуры могут трансформироваться типы СВ, и таким образом проводить модовую селекцию спиновых волн.

В данной работе показана возможность перестройки при помощи лазерного излучения режима распространения СВ в пленке ЖИГ. Показано, как при изменении величины локального лазерного нагрева и диаметра нагреваемой области, наблюдается трансформация передаточной характеристики СВ и структуре возникает режим непропускания спин-волнового сигнала. Предложенный метод управления изменением коэффициента передачи и фазы спин-волнового сигнала при изменении интенсивности лазерного излучения и диаметра лазерного пятна, сфокусированного на магнотном волноводе, может найти применение для создания устройств магнотной логики.

В качестве исследуемой структуры, приведенной на рис. 1, была использована пленка ЖИГ толщиной $t_{\text{ЖИГ}} = 10$ мкм, сформированная методом жидкофазной эпитаксии на подложке гадолиний галлиевого граната (ГГГ) толщиной $t_{\text{ГГГ}} = 500$ мкм. При помощи метода лазерного скрайбирования был сформирован волновод шириной $w_{\text{ЖИГ}} = 2$ мм и длиной $l_{\text{ЖИГ}} = 6$ мм. Структура помещалась во внешнее магнитное поле величины 1830 Э, ориентированное вдоль оси y . При таких условиях эффективно возбуждались поверхностные магнитостатические волны (ПМСВ) с помощью микрополоскового преобразователя $P_{\text{ВХ}}$ шириной 30 мкм и принимались выходной микрополосковой антенной $P_{\text{ВЫХ}}$.

На расстоянии в 4.25 мм от левого края волновода формировался центр лазерного пятна, при помощи которого создавалась область с измененной намагниченностью насыщения M_S . Для изменения M_S от температуры нагрева T используется следующее соотношение:

$$M_{S(x,y)} \approx M_0 - \beta [T(x,y) - T_{RT}], \quad (1)$$

где $\beta = 313$ А/К·м, $M_0 = 140$ кА/м — намагниченность насыщения при комнатной температуре, $T(x,y)$ — температура нагрева, T_{RT} — комнатная температура окружающей среды.

Было проведено микромагнитное моделирование в программе MuMax3 [23], в котором решается уравнение Ландау–Лифшица–Гильберта при помощи метода конечных разностей:

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma [\vec{H}_{\text{eff}} \cdot \vec{M}] + \frac{\alpha}{M_{S(x,y)}} \left[\vec{M} \cdot \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \right], \quad (2)$$

где $\vec{M}$ — вектор намагниченности, $\alpha = 10^{-5}$ — параметр затухания пленки ЖИГ, $\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H}_0 + \vec{H}_{\text{demag}} + \vec{H}_{\text{ex}} + \vec{H}_a$ — эффективное магнитное поле, $\vec{H}_0$ — внешнее магнитное поле, $\vec{H}_{\text{demag}}$ — поле размагничивания, $\vec{H}_{\text{ex}}$ — обменное поле, $\vec{H}_a$ — поле анизотропии, $\gamma = 2.8$ МГц/Э — гиромагнитное отношение.

Первым этапом было проведено экспериментальное измерение степени нагрева при помощи лазера Excelsior (Spectra Physics) EXLSR-532-200-CDRH с длиной волны 532 нм и мощностью 200 мВт, лазерное пятно которого наводилось на пленку ЖИГ. Полученные результаты лазерного нагрева были использованы для микромагнитного моделирования. По формуле (1) была пересчитана M_S в области нагрева пленки ЖИГ. В дальнейшем вводится безразмерный параметр

$$\delta = M_S / M_{RT}, \quad (3)$$

который описывает изменение намагниченности насыщения.

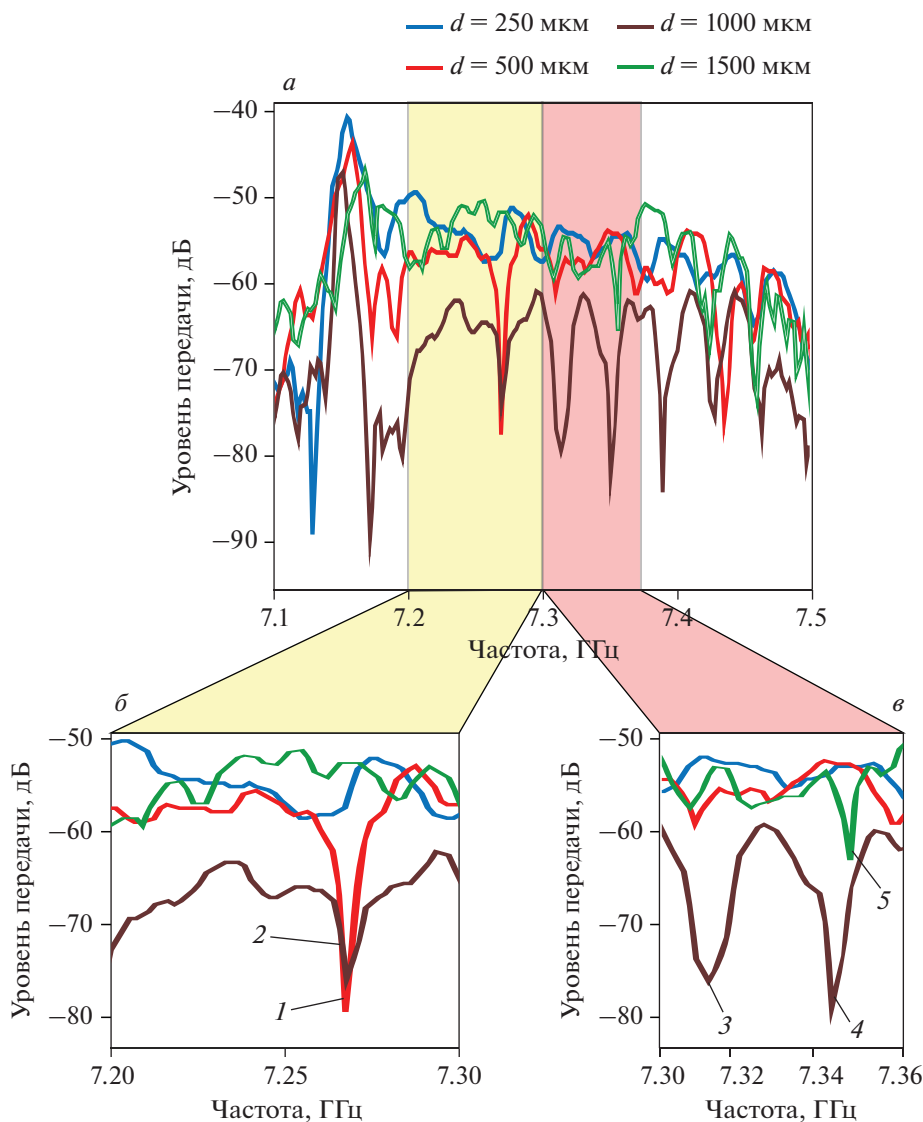


Рис. 2. Передаточные характеристики спиновой волны для случаев разных диаметров создаваемых локальным лазерным нагревом (а): $d = 250$ мкм (синяя линия), $d = 500$ мкм (красная линия), $d = 1000$ мкм (коричневая линия), $d = 1500$ мкм (зеленая линия) при изменении намагниченности насыщения $\delta = 0.9$; сегменты передаточных характеристик для частотного диапазона 7.2–7.3 ГГц (б) и 7.3–7.26 ГГц (в). Цифрами на рисунке отмечены провалы на передаточных характеристиках: 1 – 7.26 ГГц для $d = 500$ мкм, 2 – 7.26 ГГц для $d = 1000$ мкм, 3 – 7.31 ГГц для $d = 1000$ мкм, 4 – 7.345 ГГц для $d = 1000$ мкм, 5 – 7.35 ГГц для $d = 1500$ мкм.

На рис. 2 представлены передаточные характеристики, полученные на выходной микрополосковой антенне $P_{\text{вых}}$ для разных диаметров лазерного пятна: $d = 250$ мкм (синяя линия), $d = 500$ мкм (красная линия), $d = 1000$ мкм (коричневая линия) и $d = 1500$ мкм (зеленая линия) при параметре $\delta = 0.9$. Из рис. 2а было выделено два частотных диапазона: 7.2–7.3 ГГц (рис. 2б) и 7.3–7.36 ГГц (рис. 2в). Также на рис. 2б и 2в отмечены цифрами 1–5 провалы на передаточных характеристиках. При диаметре лазерного пятна $d = 250$ мкм провалов передачи сигнала на передаточной характеристике не наблюдаются. Как видно на рис. 2б, на частоте 7.26 ГГц при диаметрах

лазерного пятна $d = 500$ мкм и $d = 1000$ мкм наблюдается провал на АЧХ, при этом уровень провала в случае для пятна $d = 500$ мкм отличается на 10 дБ. Также можно сказать о том, что при увеличении диаметра лазерного пятна происходит снижение среднего уровня прохождения сигнала.

На рис. 2 в детально показаны режимы, при которых на АЧХ наблюдаются провалы для лазерного пятна диаметром 1000 мкм на частотах 7.31 и 7.345 ГГц. Можно говорить о том, что при создании области нагрева с диаметром $d = 1000$ мкм в структуре наблюдается 4 режима непропускания спин волнового сигнала.

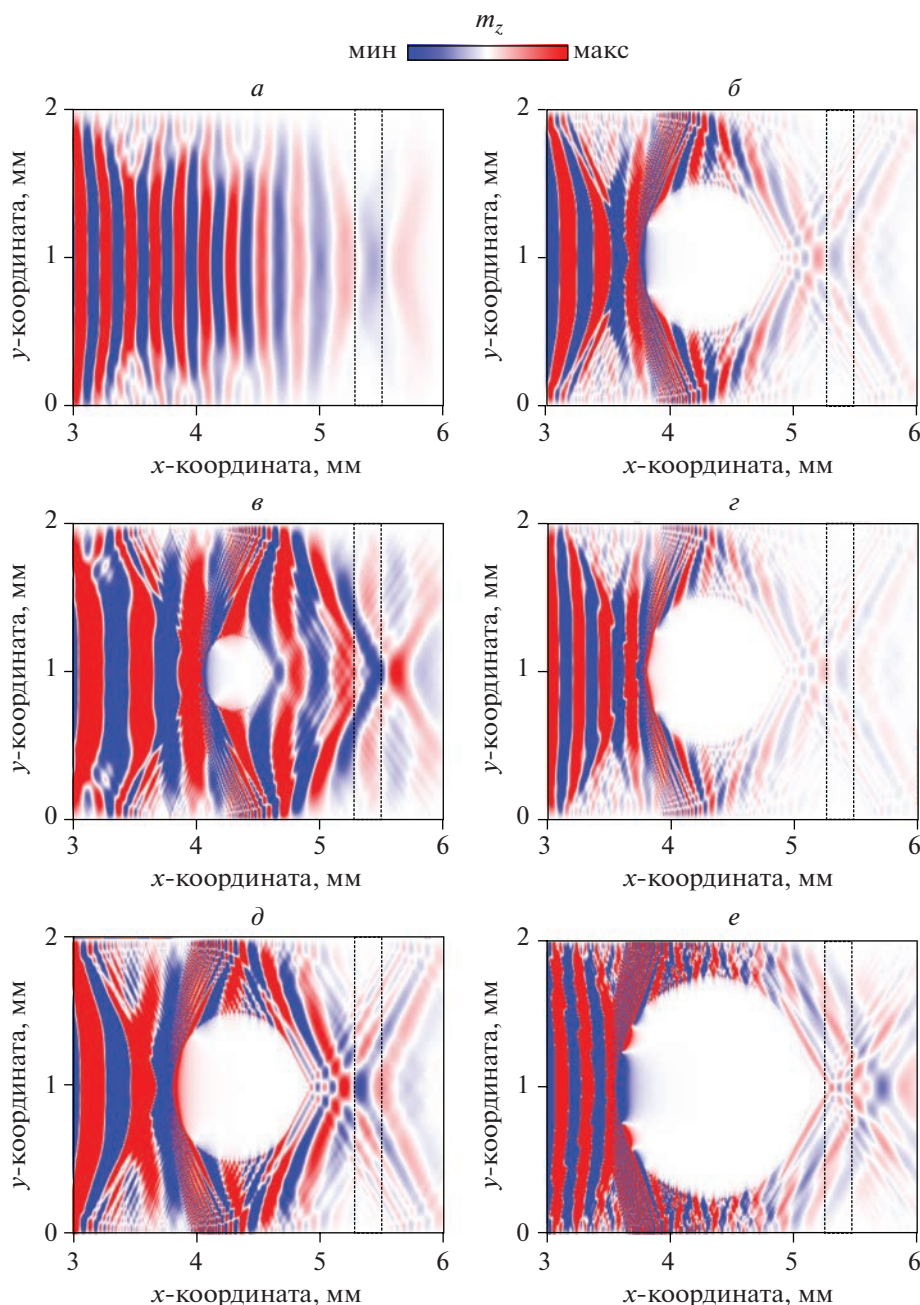


Рис. 3. Карты распределения m_z компоненты намагниченности в структуре в срезе от 3 до 6 мм по x -координате для случаев: $\delta = 1, f = 7.26$ ГГц, $d = 0$ мкм (а); $\delta = 0.9, f = 7.26$ ГГц, $d = 500$ мкм (б); $\delta = 0.9, f = 7.26$ ГГц, $d = 1000$ мкм (в); $\delta = 0.9, f = 7.31$ ГГц, $d = 1000$ мкм (г); $\delta = 0.9, f = 7.345$ ГГц, $d = 1000$ мкм (д); $\delta = 0.9, f = 7.35$ ГГц, $d = 1500$ мкм (е). Пунктирной линией отмечена область выходной микрополосковой антенны $P_{\text{вых}}$.

Для объяснения режимов непропускания спин-волнового сигнала были построены карты распределения m_z компоненты намагниченности СВ для выбранных частот, представленных на рис. 3: $\delta = 1, f = 7.26$ ГГц, $d = 0$ мкм (а); $\delta = 0.9, f = 7.26$ ГГц, $d = 500$ мкм (б); $\delta = 0.9, f = 7.26$ ГГц, $d = 1000$ мкм (в); $\delta = 0.9, f = 7.31$ ГГц, $d = 1000$ мкм (г); $\delta = 0.9, f = 7.345$ ГГц, $d = 1000$ мкм (д); $\delta = 0.9, f = 7.35$ ГГц, $d = 1500$ мкм (е).

Видно, что для случая $\delta = 1, f = 7.26$ ГГц, $d = 0$ мкм (рис. 3а) в области выходной антенны $P_{\text{вых}}$ распространяется первая ширинная мода и при этом достигается максимальный режим пропускания СВ. Для дальнейших случаев, при которых на передаточных характеристиках наблюдаются провалы, в рассматриваемой структуре возникают условия распространения третьей ширинной моды за счет огибания СВ об-

ласти нагрева. При этом интегральное значение компоненты намагниченности m_z , полученное в области выходной микрополосковой антенны $P_{\text{вых}}$ (от 5.25 до 5.5 мм вдоль x -координаты – обозначено пунктирной линией), становится ниже, чем в случае распространения первой шириновой моды без приложения локального лазерного нагрева. Необходимо отметить, что при параметрах $d = 0.9$, $f = 7.26$ ГГц, $d = 500$ мкм (рис. 3б) влияние лазерного нагрева на модовый состав минимально и поэтому на передаточной характеристике не наблюдаются провалы. Для остальных случаев уровень передачи падает за счет распространения третьей шириновой моды. При этом наблюдаются две пучности с отрицательным направлением и одна пучность с положительным направлением m_z компоненты намагниченности. Именно такое распределение дает в интегральном значении уменьшение уровня передачи СВ.

Таким образом, показана возможность управления режимами распространения СВ в планарном ЖИГ волноводе посредством локального лазерного нагрева. Были получены режимы распространения СВ при изменении диаметра лазерного пятна и величины нагрева. Приведены передаточные характеристики и карты распределения m_z компоненты намагниченности, описывающие характер распространения СВ и возникновение трансформации первой шириновой моды в третью шириновую моду за счет локального лазерного нагрева приводящие к появлению в спектре передаточных характеристик провалов. Предложенный метод управления при изменении коэффициента передачи и фазы спин-волнового сигнала в структуре из пленки ЖИГ может найти применение для создания устройств магنونной логики.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-37-90020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kruglyak V.V., Demokritov S.O., Grundler D.* // J. Phys. D. 2010. V. 43. No. 26. Art. No. 264001.
2. *Sadovnikov A.V., Beginin E.N., Sheshukova S.E.* // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 107. No. 20. Art. No. 202405.
3. *Barman A., Gubbiotti G., Ladak S.* // J. Phys. Cond. Matt. 2021. V. 33. No. 41. Art. No. 413001.
4. *Neisser M., Wurm S.* // Adv. Opt. Tech. 2015. V. 4. No. 4. P. 235.
5. *Beginin E.N., Kalyabin D.V., Popov P.A. et al.* // In: Three-dimensional magnonics. N.Y.: Jenny Stanford Publishing, 2019. P. 67.
6. *Chumak A.V., Vasyuchka V.I., Serga A.A., Hillebrands B.* // Nature Phys. 2015. V. 11. No. 6. P. 453.
7. *Wang Q., Pirro P., Verba R. et al.* // Sci. Advances. 2018. V. 4. No. 1. Art. No. e1701517.
8. *Sadovnikov A.V., Beginin E.N., Sheshukova S.E. et al.* // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. No. 5. Art. No. 054424.
9. *Sadovnikov A.V., Grachev A.A., Serdobintsev A.A. et al.* // IEEE Magn. Lett. 2019. V. 10. Art. No. 5506405.
10. *Нукитов С.А., Сафин А.Р., Калябин Д.В. и др.* // УФН. 2020. Т. 190. № 10. С. 1009; *Nikitov S.A., Safin A.R., Kalyabin D.V. et al.* // Phys. Usp. 2020. V. 63. No. 10. P. 945.
11. *Cherepanov V., Kolokolov I., L'vov V.* // Phys. Reports. 1993. V. 229. No. 3. P. 81.
12. *Gurevich A.G., Melkov G.A.* Magnetization oscillations and waves. London: CRC Press, Boca Raton, 1996. 464 p.
13. *Gusev N.S., Sadovnikov A.V., Nikitov S.A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2020. V. 124. No. 15. Art. No. 157202.
14. *Borys P., Kolokoltsev O., Gomez-Arista. I. et al.* // JMM. 2020. V. 498. Art. No. 166154.
15. *Fetisov Y.K., Makovkin A.V.* // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. No. 8. P. 5721.
16. *Vogel M., Aßmann R., Pirro P. et al.* // Sci. Reports. 2018. V. 8. Art. No. 11099.
17. *Whitehead N.J., Horsley S.A.R., Philbin T.G., Kruglyak V.V.* // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 113. No. 21. Art. No. 212404.
18. *Damon R.W., Eshbach J.R.* // J. Phys. Chem. Sol. 1961. V. 19. No. 3–4. P. 308.
19. *O'keeffe T.W., Patterson R.W.* // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. No. 9. P. 4886.
20. *Bajpai S.N.* // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. No. 2. P. 910.
21. *Sadovnikov A.V., Davies C.S., Kruglyak V.V. et al.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. No. 6. Art. No. 060401.
22. *Brächer T., Pirro P., Westermann J. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. No. 13. Art. No. 132411.
23. *Vansteenkiste A., Leliaert J., Dvornik M. et al.* // AIP Advances. 2014. V. 4. Art. No. 107133.

Control of spin wave propagation modes in the yttrium iron garnet waveguide by means of local laser heating

V. A. Gubanov^a, *, V. V. Kruglyak^b, A. V. Sadovnikov^a

^a Saratov State University, Saratov, 410012 Russia

^b University of Exeter, Exeter, EX4 4QL United Kingdom

*e-mail: vladmeen@gmail.com

The results of micromagnetic modeling of the magnetic structure on the surface of a film of yttrium iron garnet (YIG) are presented, where a region of altered saturation magnetization was created by focused laser radiation. Based on the constructed amplitude-frequency characteristics of signal transmission through a magnon structure with a heating region, the possibility of implementing spin-wave signal filtering modes with a change in the diameter of the heated region on the YIG surface is shown.

УДК 537.86:534-8

МАГНИТНЫЕ И УПРУГИЕ КОЛЕБАНИЯ В КРИСТАЛЛЕ МАРГАНЕЦ-ЦИНКОВОЙ ШПИНЕЛИ В ОБЛАСТИ СПИНОВОЙ ПЕРЕОРИЕНТАЦИИ

© 2023 г. Л. Н. Котов^{1, *}, П. А. Северин¹, В. С. Власов¹, В. В. Миронов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Сыктывкарский государственный университет”, Сыктывкар, Россия

*E-mail: kotovln@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Получена формула для параметра магнитной диссипации ферромагнитных кристаллов в зависимости от постоянного магнитного поля и поля анизотропии. Показано, что в области магнитной переориентации в кристалле марганец-цинковой шпинели возбуждаются магнитные и упругие колебания бесконечно малой амплитуды и низкой частоты, которые характеризуются гигантским затуханием в широком интервале температур.

DOI: 10.31857/S0367676522700740, EDN: HGVGUQ

ВВЕДЕНИЕ

Нелинейная магнитоупругая динамика магнитных кристаллов в области спин-переориентационных фазовых переходов (СПФП) в настоящее время начинает привлекать повышенное внимание исследователей [1, 2]. Многообразие режимов магнитных колебаний в магнитных материалах дает возможность использовать их в нелинейных устройствах преобразования частоты, сверхчувствительных датчиках магнитного поля, а также в качестве поглотителей электромагнитного поля, акустических колебаний и волн [3–6]. Несмотря на достаточно большое количество исследований по данной тематике за последние годы [3–6] многие из нелинейных эффектов, связанных с особенностью кристаллической структуры твердых тел, особенно в области магнитных фазовых переходов, являются мало изученными [1]. Согласно результатам моделирования в работах авторов статьи, впервые были выявлены новые нелинейные режимы прецессии вектора намагниченности в ферритовой пластине в условиях магнитного ориентационного перехода [1]. Данная статья является продолжением работ [1, 2] и раскрывает новые особенности нелинейной магнитоупругой динамики в области спин-переориентационного фазового перехода (СПФП), наблюдающегося в кристаллах марганец-цинковой шпинели (МЦШ) нестехиометрического состава $\text{Mn}_{0.61}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2.04}\text{O}_4$ [7–10].

МАТЕРИАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛА

Будем считать, что кристаллографические оси [100], [010] лежат в плоскости XU пластины МЦШ, а ось [001] направлена вдоль нормали к пластине и параллельна оси Oz . Пусть вектор намагниченности $\vec{M}$ при $H_0 = 0$ направлен вдоль осей легкого намагничивания (ОЛН). При высоких температурах, больших температуры магнитной переориентации $T > T_n$, вектор намагниченности $\vec{M}$ будет направлен вдоль оси [100], а при низких температурах вдоль оси [111]. Магнитная переориентация в кристаллах наблюдается при температуре перехода T_n , при которой выполняется условие $K_1 = -(1/9) K_2$ [8]. При наложении магнитного поля $\vec{H}_0$ на кристалл, изменение оси легкого намагничивания будет происходить при более сильном изменении константы анизотропии K_1 и, соответственно, при температуре, отличной от T_n . Изменение оси легкого намагничивания в кристаллах МЦШ нестехиометрического состава возникает при уменьшении температуры за счет возникающего интенсивного обмена электронами между ионами Fe^{+2} и Fe^{3+} , находящимися в тетраэдрических и октаэдрических узлах решетки [10]. Плотность кристалла МЦШ принималась равной $\rho = 5.4 \text{ г/см}^3$ на всем рассматриваемом интервале температур. Значения скорости упругих волн взяты из экспериментов, описанных в работе [7]. Рассчитанные для кри-

сталла МЦШ состава $\text{Mn}_{0.61}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2.04}\text{O}_4$ температурные зависимости констант анизотропии K_1 , K_2 , поля анизотропии, параметра магнитной диссипации и скорости поперечных упругих волн приведены на рис. 1. Константа упругости вычислялась по формуле $c_{44} = (v_s/\rho)^{1/2}$, где v_s — скорость поперечных колебаний. Константа B_2 определялась по формуле $B_2 = -3c_{44}\lambda_{111}$, где λ_{111} — относительное удлинение кристалла при намагничивании его внешним полем до насыщения вдоль оси [111]. Значения $\lambda_{111}(T)$ в зависимости от температуры взяты из [8]. Константа скорости затухания упругих колебаний принималась равной $\beta = 1.5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Константа упругости $c_{44} = 7.64 \cdot 10^{11} \text{ эрг/см}^3$, константа магнитоупругого взаимодействия $B_2 = -39.61 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3$, значение намагниченности насыщения $M_s = 382.45 \text{ Гс}$ соответствовало значению кристалла МЦШ при $T \approx 263 \text{ К}$. В области спиновой переориентации, где первая константа магнитной анизотропии меняет знак, поля анизотропии очень маленькие и как показывают эксперименты [7, 8], сильно влияют на значение параметра затухания магнитных и упругих колебаний. С учетом полученных ранее экспериментальных данных [7–9] Котовым Л.Н. была предложена формула для параметра магнитной диссипации

$$\alpha_m = \frac{a}{b|H_0 - H_p| + H_a}, \quad (1)$$

где a — некоторая константа, полученная экспериментально, и равняется значению максимального поля анизотропии в рассматриваемом интервале температур, b — константа, которая определяется условиями и геометрией намагничивания кристалла, H_p — размагничивающее поле, H_a — поле анизотропии при конкретной температуре T . Для тангенциально намагниченного кристалла в виде тонкой пластины $H_p = 0$, $b = 1$. Для нормально намагниченного кристалла в виде тонкой пластины при магнитном поле $H_0 = 0$, $b = 0$; при $H_0 > H_p = 4\pi M_s$, $b = 1$. Температурные зависимости параметра магнитной диссипации для кристалла марганец-цинковой шпинели состава $\text{Mn}_{0.61}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2.04}\text{O}_4$, взятого в виде тонкой пластины, при трех значениях постоянного магнитного поля, направленного вдоль плоскости пластины, приведены на рис. 1в.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ, ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Нахождение амплитуд магнитных и упругих компонент и их характеристик в зависимости от параметров постоянного и переменного магнитных полей, материальных констант и коэффициентов кристалла осуществлялось на основе решения полной системы дифференциальных

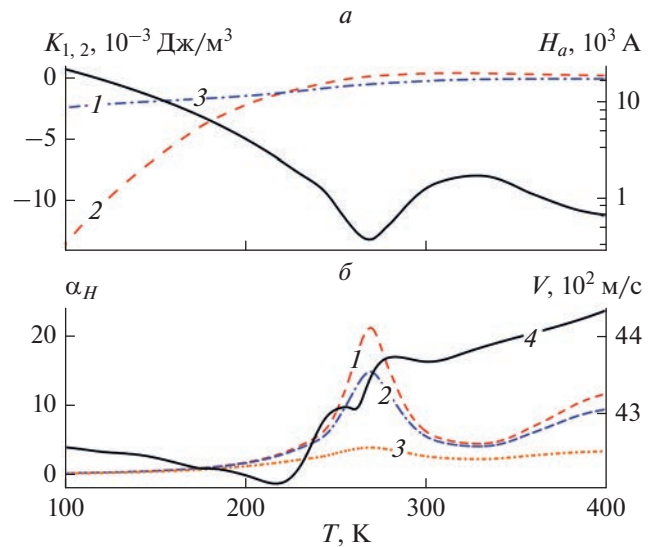


Рис. 1. Температурные зависимости констант анизотропии K_1 и K_2 (а, кривые 2 и 1), поля анизотропии H_a (а, 3); параметра магнитной диссипации α_H для H_0 (в Э): 0 (б, кривая 1), 2 (2) и 20 (3), скорости поперечных волн в кристалле МЦШ (б, кривая 4).

уравнений, описывающих магнитную и упругую динамику [4, 6]. Решение системы уравнений находилось для кристалла МЦШ состава $\text{Mn}_{0.61}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2.04}\text{O}_4$, для которого наблюдается инверсия знака первой константы магнитной анизотропии K_1 при различных постоянных магнитных полях, магнитных и упругих параметрах кристалла, которые изменялись в зависимости температуры [8]. Считалось, что полная сумма плотности энергии кристаллической пластины равна сумме плотностей магнитной, упругой и магнитоупругой энергии [4]:

$$U = -M_0 h_x m_x - M_0 h_y m_y - M_0 H_0 m_z + 2\pi M_0^2 m_z^2 + K_1 (m_x^2 m_y^2 + m_x^2 m_z^2 + m_y^2 m_z^2) + K_2 m_x^2 m_y^2 m_z^2 + 2c_{44} (u_{xy}^2 + u_{yz}^2 + u_{zx}^2) + 2B_2 (m_x m_y u_{xy} + m_y m_z u_{yz} + m_z m_x u_{zx}), \quad (2)$$

где $\vec{m} = \vec{M}/M_0$ — единичный вектор намагниченности, M_0 — намагниченность насыщения, H_0 — напряженность постоянного магнитного поля, K_1 , K_2 — первая и вторая константы магнитокристаллографической анизотропии, u_{ij} — компоненты тензора деформации, c_{44} — константа упругости второго порядка и B_2 — константа магнитоупругой связи. В уравнении (1) не учитывались диагональные компоненты u_{ij} , поскольку рассматривались только поперечные упругие колебания. Система обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих возбуждение магнитных и попереч-

ных упругих колебаний, приведена в работе [6]. Эта система выведена на основе уравнений Ландау–Лифшица–Гильберта и уравнения для компонент вектора упругого смещения

$$\frac{\partial \vec{m}}{\partial t} = -\gamma [\vec{m} \cdot \vec{H}_e] + \alpha \left[\vec{m} \cdot \frac{\partial \vec{m}}{\partial t} \right], \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 u_{x,y}}{\partial t^2} = -2\beta \frac{\partial u_{x,y}}{\partial t} + \frac{c_{44}}{\rho} \frac{\partial^2 u_{x,y}}{\partial z^2}, \quad (4)$$

где γ – гиромагнитное отношение, $\vec{H}_e$ – вектор напряженности эффективного магнитного поля, действующего на магнитный момент, α – параметр магнитной диссипации, β – скорость затухания упругих колебаний, ρ – плотность кристалла. Выражения для компонент эффективных магнитных полей H_{ex} , H_{ey} , H_{ez} были взяты из работы [6]. Решения для компонент упругого смещения можно записать в виде [6]

$$u_{x,y} = -\frac{B_2}{c_{44}} m_{x,y} m_z z + v_{x,y} \sin\left(\frac{\pi}{d} z\right), \quad (5)$$

где d – толщина пластины. Граничные условия для упругих деформаций с учетом магнитоупругой связи записываются следующим образом

$$c_{44} \frac{\partial u_{x,y}}{\partial z} \Big|_{z=\pm d/2} = -B_2 m_{x,y} m_z. \quad (6)$$

Системы уравнений (2) и (3) решались методом Рунге–Кутты–Фельберга 7–8 порядка с контролем длины шага интегрирования [2]. При решении уравнений предполагалось, что колебания возбуждаются переменным магнитным полем с частотой 40 МГц и с амплитудой 0.1 Э, и длительностью воздействия $5 \cdot 10^{-7}$ с (20 периодов возбуждающей частоты). Изменение амплитуды и частоты колебаний со временем рассматривалось в интервале от 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-5}$ с. Толщина пластины принималась равной $d = 10^{-3}$ см и соответствовала условию возбуждения колебаний на частоте 40 МГц вдали от акустического резонанса (для выбранной частоты резонансная толщина пластины должна составлять $5 \cdot 10^{-3}$ см).

Для уменьшения влияния релаксационных эффектов на процесс развития колебаний, численный анализ амплитуд магнитных и упругих колебаний проводился не сразу после отключения переменного поля, а спустя временной интервал, сопоставимый с длительностью действия поля. Необходимо отметить, что при исследовании температурных областей с сильным затуханием колебаний, интенсивными релаксационными явлениями и высокой нелинейностью, требуется решить ряд вопросов, связанных с корректностью численного моделирования. При анализе амплитуд колебаний должны быть программно реализованы следующие процедуры:

контроль достаточности количества выборок при анализе наблюдаемого сигнала, которое определяется шагом по времени, с которым происходит моделирование; определение частоты возбужденных магнитных и упругих колебаний; автоматическое прекращение вычислений (если колебания отсутствуют, или пренебрежимо малы) – что соответствует окончанию наблюдений; оценка амплитуды и коэффициента затухания [2]. В работе для определения оптимальности шага по времени, с которым проводился расчет колебаний, было использовано свойство автокоррекции применяемого алгоритма решения системы дифференциальных уравнений: значение шага выбиралось таким образом, чтобы время вычислений интегрируемой функции было минимальным, и составило порядка $5 \cdot 10^{-11}$ с. Для определения частоты колебаний традиционно применяются методы, основанные на преобразовании Фурье. Однако в данном случае применение этих методов затруднено, поскольку наблюдаемые сигналы из-за наличия постоянных составляющих, модуляций и сильного затухания в общем случае близки к апериодическим. Поэтому в работе применен алгоритм оценки частоты колебаний на основе подсчета локальных максимумов и минимумов, определяемых по полученному массиву значений зависимости от времени компонент магнитных или упругих колебаний. Для автоматического прекращения вычислений (прекращения наблюдения за развитием колебаний) в работе применялся критерий близости к нулю частоты наблюдаемых колебаний и критерий ослабления амплитуды на текущем участке наблюдения по сравнению с начальным участком развития колебаний более чем в 30 раз.

Длительность интервала наблюдения была сопоставима со временем действия возбуждающих импульсов поля и составляла $4 \cdot 10^{-7}$ с. Определение локальных максимумов и минимумов, необходимое для вычисления частоты возбужденных колебаний, позволяло оценить размах амплитуд возбужденных колебаний как результат усреднения модуля разности между соседними локальным максимумом и минимумом по всем парам “максимум–минимум” на временном интервале наблюдения. Оценка коэффициента затухания была получена как усреднение коэффициента затухания для двух соседних локальных максимумов для всех соседних пар “максимум–максимум” в интервале наблюдения.

ОПИСАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2, 3 приведены температурные зависимости амплитуд, частот и логарифмических коэффициентов затухания (декрементов) магнитных компонент и упругих колебаний тонкой пла-

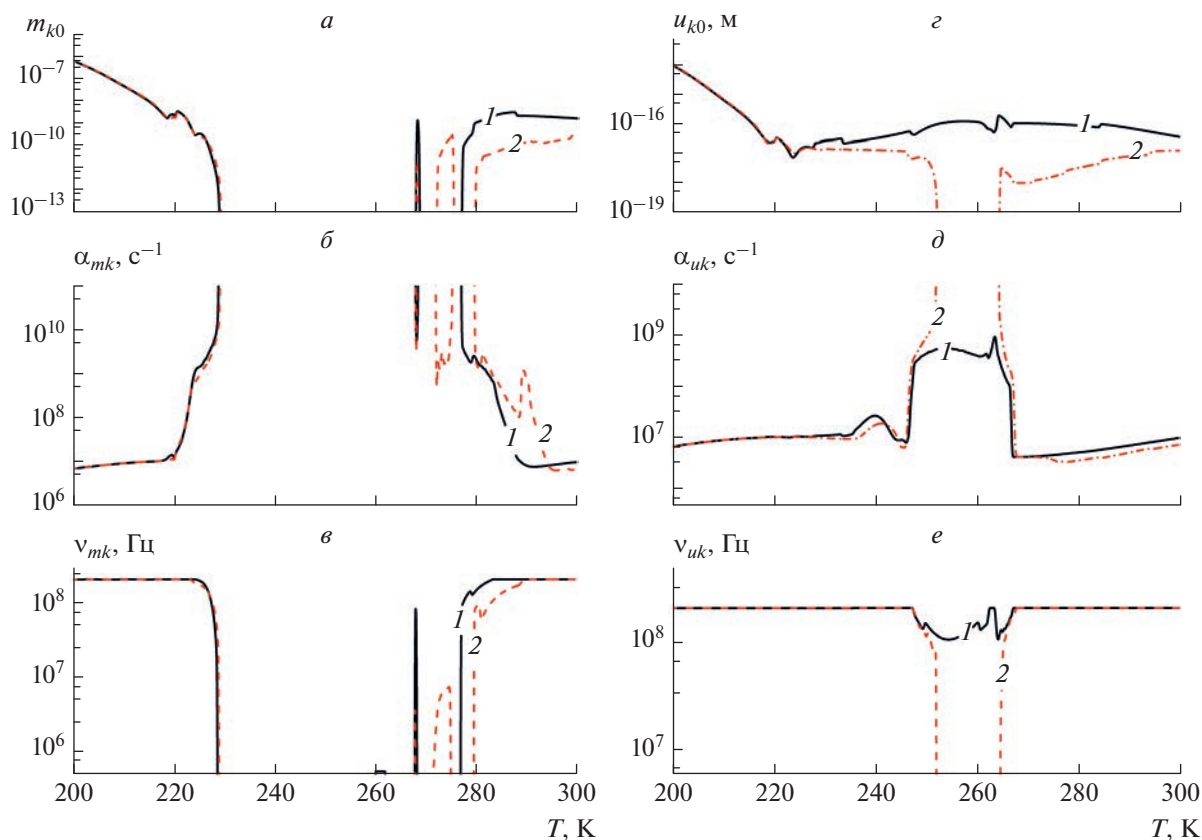


Рис. 2. Температурные зависимости амплитуд (*a*, *e*) и частот (*б*, *е*) и декрементов затухания (*б*, *д*) магнитных и упругих колебаний, возбуждаемых переменным полем, направленным вдоль оси *OX*. Кривые *1* относятся к колебаниям вдоль оси *OX*, а кривые *2* — вдоль оси *OY*. $H_0 = 0$.

стины МЦШ состава $\text{Mn}_{0.61}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2.04}\text{O}_4$ при отсутствии постоянного магнитного поля. Зависимости, показанные на рис. 2 и 3, были получены при условии, что переменное поле было направлено вдоль оси *OX* и *OY*, соответственно. Из графиков, изображенных на рис. 2 видно, что в интервале температур 229–280 К для амплитуд и частот магнитных колебаний пластины МЦШ наблюдаются глубокие минимумы. Амплитуды и частоты колебаний в области минимумов уменьшаются более чем на шесть порядков. Эти глубокие минимумы для амплитуды и частоты магнитных колебаний возникают благодаря наличию максимума параметра магнитной диссипации α_m для кристалла МЦШ, наблюдаемого в данной области температур (рис. 1б), описываемого формулой (6). Минимумы амплитуд, частот магнитных и упругих колебаний соответствуют максимумам декрементов затухания (рис. 2б, 2д). Декременты затухания магнитных колебаний в области максимумов стремятся к бесконечно большому значению, что обеспечивает практически мгновенное затухание любых возбужденных магнитных и упругих колебаний в кристаллах МЦШ. В области глубокого минимума для амплитуд и частот

упругих колебаний вдоль оси *OY* наблюдаются минимумы с шириной 12 К в интервале температур $T \approx 253\text{--}265$ К (рис. 2г, 2е). Ширина минимумов амплитуды и частоты для упругих колебаний в 4 раза меньше ширины минимума для магнитных колебаний (рис. 2а, 2г). Это обусловлено тем, что упругая подсистема кристалла “перекачивает” энергию из магнитной подсистемы, канал которой в свою очередь ограничен значением константы магнитоупругой связи, а также тем, что возбуждение осуществляется вдали от акустического резонанса. Отметим, что амплитуды и частоты колебаний упругих смещений вдоль оси *OX* в области минимума, меняются незначительно (кривые *1*, рис. 2г, 2е), что связано с низкой эффективностью магнитоупругой связи для возбуждения колебаний упругих смещений вдоль оси *OX*.

В интервале температур 253–265 К, т.е. в области минимумов амплитуды и частоты колебаний упругих смещений, для декрементов затухания упругих колебаний α_{ux} , α_{uy} наблюдаются максимумы, значение декрементов в которых увеличивается более чем на три порядка (рис. 2д). Форма максимумов не симметрична, что свидетельству-

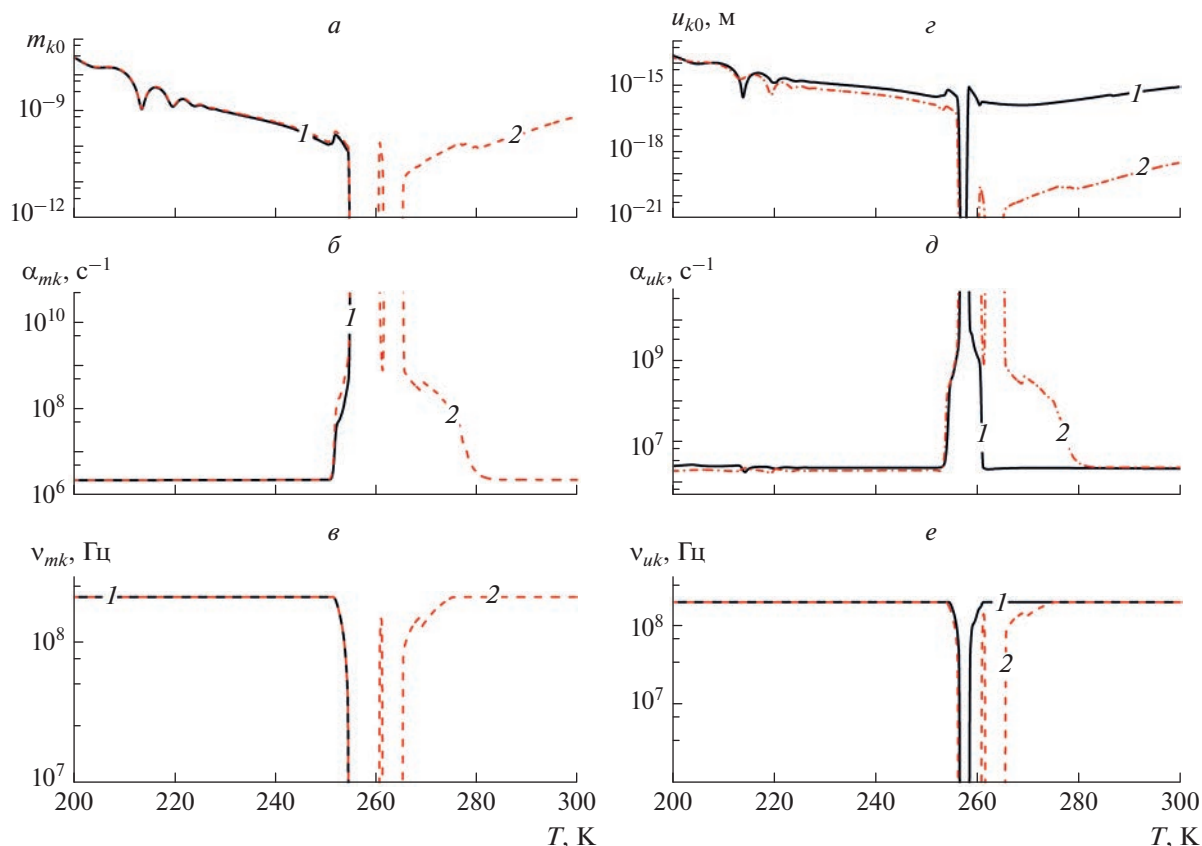


Рис. 3. Температурные зависимости амплитуд (а, г), частот (в, е) и декрементов затухания (б, д) магнитных и упругих колебаний, возбуждаемых переменным полем, направленным вдоль оси OY . Кривые 1 относятся к колебаниям вдоль оси OX , а кривые 2 — вдоль оси OY . $H_0 = 0$.

ет о нескольких идущих процессах, формирующих максимум затухания упругих колебаний. Как показывают расчеты (кривые 1 и 2, рис. 2д) форма максимума декремента затухания упругих колебаний в области магнитной переориентации, сильно зависит от геометрии возбуждающих полей и от кристаллографической оси пластины МЦШ, вдоль которой наблюдаются колебания упругих смещений. Аналогичное поведение имеет декремент затухания упругих волн в кристалле МЦШ в близком температурном интервале 240–290 К [7].

Для амплитуд m_{x0} и m_{y0} и частот магнитных колебаний наблюдаются узкие пики шириной 1 и 3 К при температурах $T \approx 268$ и 274 К, соответственно. Эти узкие пики возникает при возбуждении магнитных колебаний в условиях естественного ферромагнитного резонанса (ФМР) [8]:

$$\nu_p = \gamma' H_a, \quad (7)$$

где $\gamma' = 2.8$ МГц/Э — гиромагнитное отношение электрона.

Отметим особенности затухания магнитных и упругих колебаний при возбуждении перемен-

ным магнитным полем, направленным вдоль оси OY , показанных на рис. 3. Ширина минимумов амплитуд и частот, а также максимумов декрементов затухания магнитных и упругих колебаний, наблюдаемых в интервале температур 255–265 К, более чем в пять раз меньше ширины аналогичных параметров, в случае, когда переменное поле было направлено вдоль оси OX (рис. 2). Правая часть минимума амплитуды и частоты колебаний компоненты m_x не наблюдается, поскольку магнитные колебания вдоль оси OX не возбуждаются при температурах $T > T_p$, когда вектор намагниченности параллелен этой оси (кривая 1, рис. 3а, 3в). Амплитуда и частота колебаний компоненты m_x резко увеличивается при $T < T_p$, когда вектор намагниченности становится параллельным кристаллографической оси кристалла [111]. Для амплитуды упругих смещений наблюдается противоположная картина: очень малые колебания возбуждаются вдоль оси OY при $T > T_p$. Отметим, что ширина максимума декремента затухания упругих колебаний, возбуждаемых вдоль оси OX больше в 3 раза, чем вдоль оси OY . Именно такая разница в ширине максимума декремента

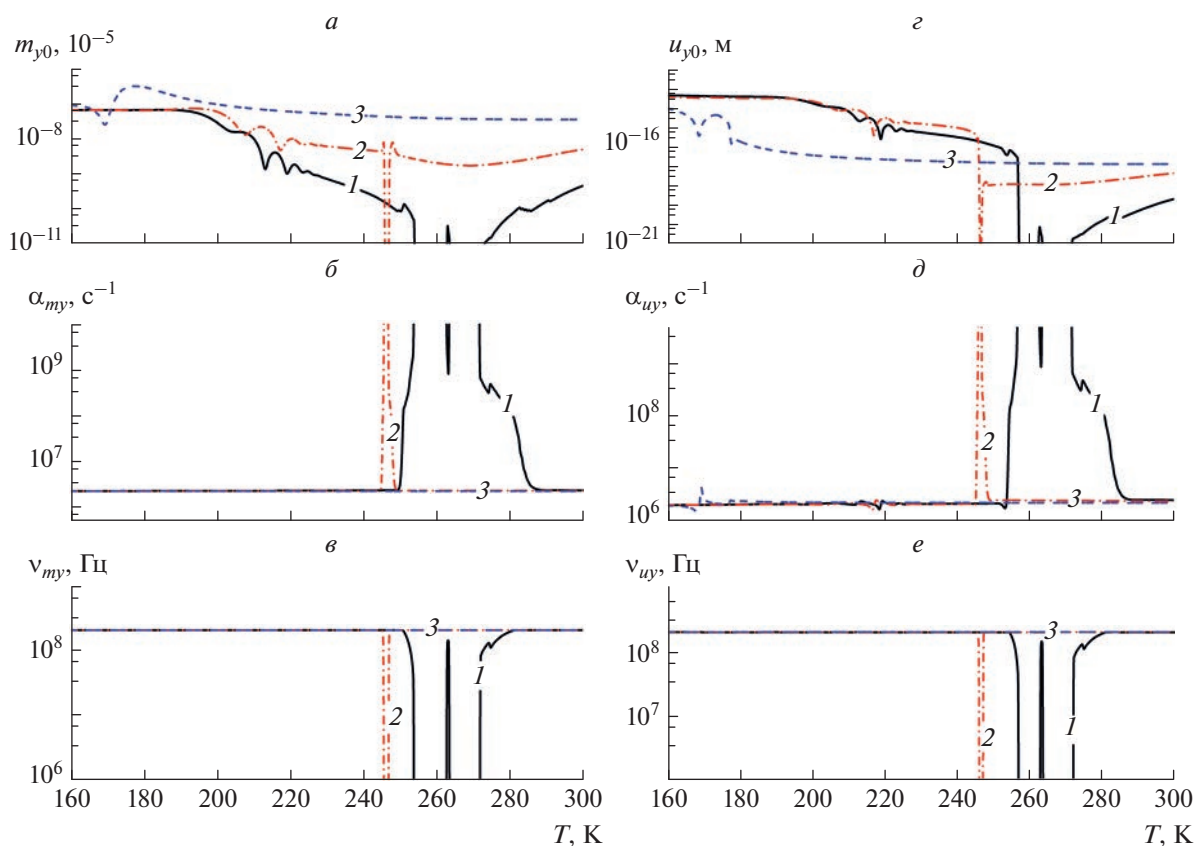


Рис. 4. Температурные зависимости амплитуд (*а, з*), частот (*в, е*) и декрементов затухания (*б, д*) магнитных и упругих колебаний, возбуждаемых переменным полем, направленным вдоль оси *OY*, при постоянном магнитном поле H_0 (в Э): 0 (кривая 1), 20 (2), 200 (3). Постоянное магнитное поле параллельно оси *OX*.

затухания для упругого смещения вдоль осей $[100]$ и $[110]$ кристалла МЦШ наблюдалась в экспериментах по затуханию упругих волн [7].

На рис. 4 приведены температурные зависимости амплитуд, частот и декрементов затухания магнитных и упругих колебаний пластины МЦШ при различных магнитных полях $H_0 = 0$ (кривая 1), 20 (2) и 200 Э (3). В этом случае постоянное магнитное поле было направлено вдоль оси *OX*, а переменное магнитное поле $\vec{h}$ вдоль оси *OY*. Все температурные зависимости параметров магнитных и упругих колебаний приведены для интервала температур 160–300 К, где наблюдаются значительные изменения этих параметров. Из графиков, изображенных на рис. 4 видно, что глубокие минимумы амплитуд, частот магнитных и упругих колебаний, а также максимумы декрементов затухания, при намагничивании пластины МЦШ магнитным полем более чем 20 Э исчезают. При полях 10–30 Э возникают узкие пики (с шириной 1.5 К) минимумов амплитуд, частот и максимумов декрементов затухания при $T = 246$ К. Отметим, что при температуре перехода $T_n = 246$ К наблюдается магнитная переориентация

в кристалле МЦШ, при которой выполняется условие $K_1 = -(1/9) K_2$ [8]. При намагничивании кристалла МЦШ большими магнитными полями $H_0 \geq 200$ Э температурная область магнитной переориентации и инверсия знака первой константы K_1 перестает оказывать заметное влияние на магнитные и упругие колебания пластины МЦШ. Частоты магнитных и упругих колебаний пластины МЦШ при больших постоянных магнитных полях становятся такими же, как и частоты переменного магнитного поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе решения уравнений, описывающих магнитную и упругую динамику, вычислены амплитуды магнитных и упругих колебаний, в широком интервале температур 100–400 К для кристалла МЦШ нестехиометрического состава $\text{Mn}_{0.61}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2.04}\text{O}_4$. Кристалл МЦШ с выбранным составом имеет при температуре $T = 263$ К точку инверсии знака первой константы анизотропии K_1 и обладает малыми значениями полей анизотропии в температурном интервале, вклю-

чающем эту точку. Были рассчитаны температурные зависимости компонент вектора намагниченности и упругого смещения для пластины МЦШ для разных направлений переменного магнитного поля и при различных значениях постоянного магнитного поля. Было обнаружено, что в интервале температур 230–280 К для амплитуд и частот магнитных колебаний пластины МЦШ наблюдаются глубокие минимумы. Амплитуды и частоты колебаний в области минимумов уменьшаются более чем на шесть порядков. Эти глубокие минимумы для амплитуды и частоты магнитных колебаний возникают благодаря наличию максимума параметра магнитной диссипации для кристалла МЦШ, наблюдаемого в данной области температур. Декременты затухания магнитных и упругих колебаний в области максимумов амплитуд стремятся к бесконечно большому значению, что обеспечивает практически мгновенное затухание любых возбужденных магнитных и упругих колебаний и волн в кристаллах МЦШ. На кривых температурных зависимостей магнитных компонент обнаружены узкие пики, обусловленные естественным ферромагнитным резонансом (ФМР). Поведение амплитуд упругих смещений характеризуется их ростом при уменьшении температуры до достижения максимальных значений компонентами намагниченности и в дальнейшем наблюдается их переход к постоянному значению. Следовательно, материал из кристаллов МЦШ нестехиометрического состава, может быть использован в качестве поглотителя электромагнитных и упругих колебаний и волн в широком интервале температур, в котором имеется точка инверсии первой константы магнитной анизотропии и, соответственно, магнитный кристалл характеризуется очень малыми полями магнитной кристаллографической анизотропии. При намагничивании постоянным магнитным полем, превышающим поле магнитной анизотро-

пии, гигантское затухание магнитных и упругих колебаний в кристалле МЦШ исчезает. Поэтому с помощью внешнего магнитного поля, можно управлять поглощением электромагнитных и упругих колебаний и волн в магнитных кристаллах, обладающих свойствами изученного кристалла МЦШ.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 21-72-20048).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котов Л.Н., Северин П.А., Власов В.С. и др. // ФТТ. 2018. Т. 60. № 6. С. 1142; Kotov L.N., Severin P.A., Vlasov V.S. et al. // Phys. Solid State. 2018. V. 60. No. 6. P. 1153.
2. Котов Л.Н., Северин П.А., Власов В.С., Носов Л.С. // Матем. структ. и моделир. 2016. Т. 37. № 1. С. 36.
3. Власов В.С., Котов Л.Н., Липина Е.С. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 10. С. 1459; Vlasov V.S., Kotov L.N., Lipina E.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. No. 10. P. 1255.
4. Власов В.С., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // Радиотехн. и электрон. 2014. Т. 59. № 5. С. 482; Vlasov V.S., Shavrov V.G., Shcheglov V.I. // J. Commun. Technol. Electron. 2014. V. 59. No. 5. P. 441.
5. Плешев Д.А., Асадуллин Ф.Ф., Оганезова Н.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 987; Pleshchev D.A., Asadullin F.F., Oganезова N.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 901.
6. Власов В.С., Котов Л.Н., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // Радиотехн. и электрон. 2009. Т. 54. С. 863.
7. Шутилов В.А., Котов Л.Н., Мирзоахметов Х., Сарнацкий В.М. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 6. С. 1783.
8. Голдин Б.А., Котов Л.Н., Зарембо Л.К., Карпачев С.Н. Спин-фононные взаимодействия в кристаллах (ферритах). Л.: Наука, 1991. 150 с.
9. Баженов М.В., Котов Л.К. // Акуст. журн. 1997. Т. 43. № 6. С. 744.
10. Котов Л.Н., Карпачев С.Н. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 3. С. 49; Kotov L.N., Karpachev S.N. // Tech. Phys. Lett. 2002. V. 28. P. 105.

Magnetic and elastic oscillations in manganese-zinc spinel crystal in the region of spin reorientation

L. N. Kotov^a, *, P. A. Severin^a, V. S. Vlasov^a, V. V. Mironov^a

^a Syktyvkar State University, Syktyvkar, 167001 Russia

*e-mail: kotovln@mail.ru

The formula for the magnetic dissipation parameter of ferrimagnetic crystals depending on the constant magnetic field and the anisotropy field was obtained. It was shown that in the region of magnetic reorientation in a manganese-zinc spinel crystal, magnetic and elastic vibrations of infinitely small amplitude and low frequency are excited, which are characterized by giant damping in a wide temperature range.

УДК 538.9

РОСТ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИРИДАТА СТРОНЦИЯ

© 2023 г. И. Е. Москаль^{1, 2, *}, К. Е. Нагорных³, А. М. Петржик¹, Ю. В. Кислинский¹,
К. И. Константиныч¹, А. В. Шадрин^{1, 3}, Г. А. Овсянников¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова”, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

“МИРЭА – Российский технологический университет”, Москва, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

“Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”, Долгопрудный, Россия

*E-mail: ivan.moscal@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Представлены результаты исследования эпитаксиальных тонких пленок иридата стронция составов Sr_2IrO_4 и SrIrO_3 , полученных соответственно методами лазерной абляции и катодного распыления на постоянном токе. Приводятся данные по технологии роста, кристаллической структуре, электрофизическим параметрам, рассчитана энергия активации для диэлектрических малодефектных пленок Sr_2IrO_4 .

DOI: 10.31857/S0367676522700752, EDN: HHPYNQ

ВВЕДЕНИЕ

5d ирилаты интересны своими необычными свойствами, которые, в частности, связывают с сильным спин-орбитальным взаимодействием. Пленки иридата стронция различного состава существенно отличаются, так, например, SrIrO_3 демонстрирует свойства парамагнитного металла, а Sr_2IrO_4 является антиферромагнитным диэлектриком. Особенностью синтеза тонких пленок иридатов методами лазерной абляции и катодного распыления является возможность получения различных фаз, а также их смеси, из одной и той же мишени. В ряде работ из металлической мишени SrIrO_3 методом лазерной абляции получали пленки состава SrIrO_3 , Sr_2IrO_4 и $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ [1]. Из мишени $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ получали SrIrO_3 , Sr_2IrO_4 и $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ [2].

За счет близких параметров решетки в $a-b$ плоскости возможен эпитаксиальный рост гетероструктур, состоящих из иридата SrIrO_3 или Sr_2IrO_4 , и сверхпроводящего купрата. Кристаллическая структура Sr_2IrO_4 аналогична структуре купратного сверхпроводника La_2CuO_4 .

Гетероструктура из Sr_2IrO_4 и купратного сверхпроводника представляет научный интерес. В гетероструктуре $\text{Nb/Sr}_2\text{IrO}_4/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ нами было зарегистрировано протекание сверхпроводящего тока при толщинах промежуточного слоя Sr_2IrO_4

$d = 5$ и 7 нм [3]. Был обнаружен пик проводимости при нулевом смещении “zero bias peak” и необычные ступени Фиске для образцов с $d = 5$ нм [4]. Известно, что в переходах сверхпроводник/ферромагнетик/сверхпроводник эффект Джозефсона может проявляться за счет образования триплетных куперовских пар при условии сильного спин-орбитального взаимодействия в материале прослойки между сверхпроводниками [5].

Гетероструктуры сверхпроводник/ SrIrO_3 могут быть интересны с практической точки зрения как низкоомные контакты с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ для криоэлектронных устройств. В ряде работ получены контакты $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x/\text{SrIrO}_3$ с очень малыми контактными сопротивлениями: 10^{-8} – 10^{-7} Ом · см [6], что на несколько порядков меньше, чем при использовании традиционных для криогенной электроники Au и Pt.

В работе [7] при помощи лазерной абляции из мишени Sr_2IrO_4 были получены высококачественные пленки Sr_2IrO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, SrIrO_3 при помощи смены давления и состава рабочего газа. Температура подложки не варьировалась, и составляла 850°C для максимизации окна роста $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$.

В работе [8] при использовании RF магнетронного распыления в атмосфере смеси газов из Ar и

O₂ в соотношении 1 : 2 были получены пленки SrIrO₃ различной толщины из мишени Sr₄IrO₆. Выбор такого состава мишени, по утверждению авторов, был связан с наблюдаемым для используемого метода характерным уменьшением содержания Sr в получаемой пленке с коэффициентом 4 относительно состава мишени. Температура подложки в процессе напыления составляла 610°C. Толщина пленок задавалась временем напыления.

В данной работе рассматриваются режимы напыления и характеристики двух серий синтезированных тонких пленок. Первая серия, состава Sr₂IrO₄, была получена методом лазерной абляции в атмосфере чистого аргона. Несмотря на простую технологию (не использовалась традиционная газовая смесь аргон-кислород), качество пленок оказалось высоким, и позволило изготовить прослойки для джозефсоновских контактов [3]. Вторая серия, состава SrIrO₃, была синтезирована из той же стехиометрической мишени Sr₂IrO₄, что и первая, также в атмосфере аргона, но методом катодного распыления на постоянном токе. Из-за более медленных скоростей переноса Sr относительно Ir, при катодном или магнетронном распылении [8], на подложках вырастала фаза SrIrO₃. К тому же, как известно, фаза Sr₂IrO₄ является метастабильной, и диапазон условий, в которых синтезируется SrIrO₃, оказывается значительно более широким. Цель данной работы — описать не стандартные для получения тонких пленок иридатов Sr₂IrO₄ и SrIrO₃ соответственно лазерную и катодную технологии роста, предоставить данные по электротранспортным характеристикам полученных образцов, сделать выводы об основном механизме электротранспорта в полученных пленках.

РОСТ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИРИДАТА СТРОНЦИЯ

Тонкие пленки наносились на различные подложки методами лазерной абляции и катодного распыления на постоянном токе. Мишени изготавливались из смеси порошков SrCO₃ и IrO₂ по стандартной керамической технологии [9], диаметр пресс-формы составлял 1 дюйм. Размер подложек, на которые напылялись образцы, 5 × 5 мм². Рентгеновские дифрактограммы снимались 3-кружным дифрактометром Rigaku, излучение — Cu K-альфа.

Напыление пленок Sr₂IrO₄ первой серии производилось с помощью KrF эксимерного лазера, частота импульсов составляла 2 Гц, энергия — 1.6 Дж/см². Первая тестовая пленка AlSTO была выращена в кислородной атмосфере при давлении 0.05 мбар и температуре 770–730°C на подложке (100) SrTiO₃ (STO). Рентгеновский симмет-

ричный $\theta/2\theta$ скан [9] показал, что дифракционный пик от пленки соответствует с-параметру решетки 12.23 Å, это значительно меньше табличного значения для монокристалла Sr₂IrO₄, равного 12.891 Å. Вероятно, в пленке выростала побочная фаза с меньшим параметром решетки, возможно Sr₃Ir₂O₇. Для исключения роста побочной фазы требовалось значительно понизить давление кислорода, но надежно стабилизировать столь низкое давление имеющееся оборудование не позволяло. Поэтому кислородная атмосфера была заменена на атмосферу аргона. Пленка A3STO была синтезирована при давлении 0.5 мбар Ar и температуре $T = 800\text{--}760^\circ\text{C}$, с-параметр полученной пленки — 12.83 Å (толщина пленки 34 нм), что достаточно близко к табличному с-параметру для монокристалла Sr₂IrO₄. В дальнейшем в данном режиме были выращены несколько пленок на других подложках. Рентгеновская дифрактограмма для пленки A3NGO на подложке (110)NdGaO₃ представлена на рис. 1а.

Напыление пленок второй серии, состава SrIrO₃, проводилось методом катодного распыления на постоянном токе с использованием высоковакуумной установки Leybold Z400. Установка позволяет выращивать многослойные пленки, в т.ч. сверхпроводящие гетероструктуры, без разрыва вакуума. Типичное напряжение на катоде — порядка 350 В, ток катода — 0.06 А, расстояние мишень — подложка: 20 мм. Пленка N3, дифрактограмма которой показана на рис. 1б, была получена в атмосфере аргона при давлении 1.3 мбар, температура подложки — 750°C. Насыщение пленки кислородом происходило в течение 30 мин при температуре 500°C и при дальнейшем плавном остывании в атмосфере кислорода, как и для лазерной серии Sr₂IrO₄. При таком режиме напыления получались тонкие пленки однофазного моноклинного SrIrO₃ с незначительной примесью металлического поликристаллического Ir. Ширины кривых качаний составляли порядка 1.5 градусов. Чтобы исключить рост поликристаллического Ir, давление Ar для следующих образцов было понижено до 0.4 мбар. Действительно, на дифрактограмме образца N5, см. рис. 1б, отсутствует наиболее интенсивный пик (111)Ir, также не наблюдаются менее интенсивные пики (220)Ir и (311)Ir, которые явно обнаруживались для режима N3. Однако из-за уменьшения давления аргона, которое сильно замедлило массоперенос, пленки, напыленные в режиме N5, получались очень тонкими, менее 10 нм. Размытые рентгеновские пики это подтверждают. Образец N5 напылялся 3 ч. Увеличением времени напыления до 5 ч значительно увеличить толщину пленки не удалось. Так как дальнейшее увеличение времени напыления может привести к нестехиометрическому росту и неоднородности образца,

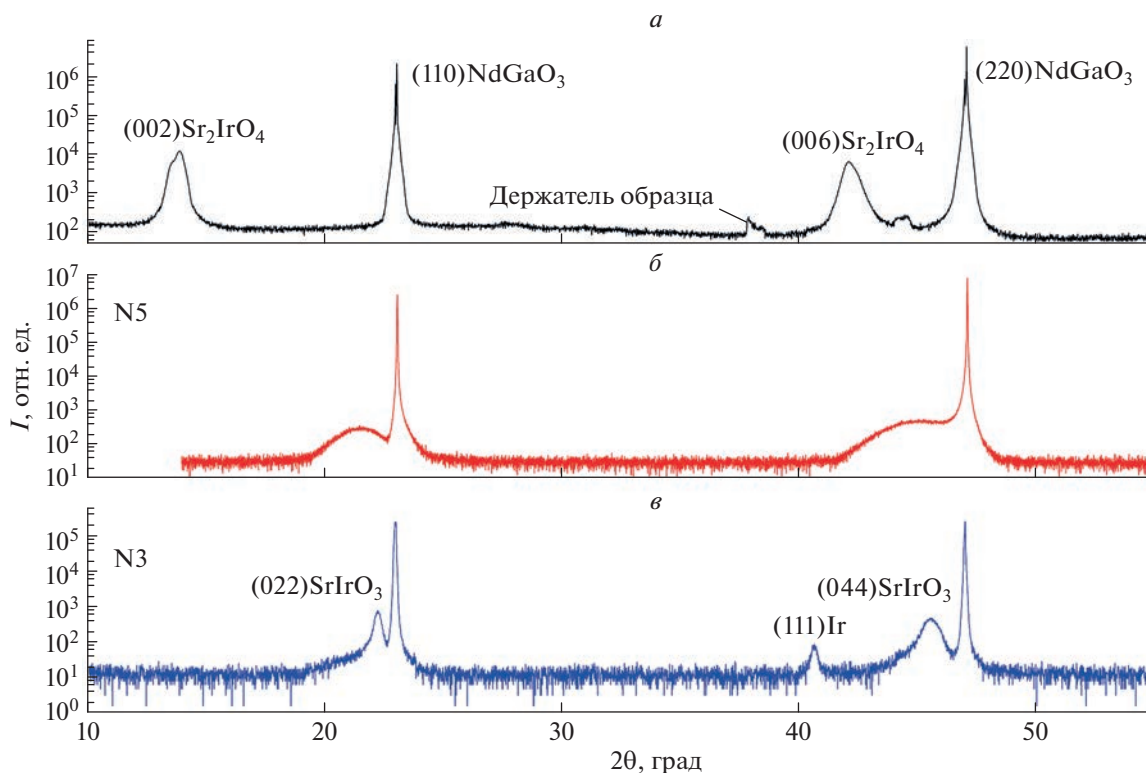


Рис. 1. Рентгеновская $\theta/2\theta$ дифрактограмма для 3 обсуждаемых образцов: Sr_2IrO_4 “A3NGO” (а), SrIrO_3 “N5” (б), SrIrO_3 с примесью Ir “N3” (в).

наиболее оптимальным для нашего технологического оборудования следует считать режим N3. Получаемая в таком режиме пленка — однофазный моноклинный SrIrO_3 , параметры решетки: $a = 5.60 \text{ \AA}$, $b = 9.61 \text{ \AA}$, $c = 14.17 \text{ \AA}$, с примесью поликристаллического Ir. Заметим, что скорость роста возможно значительно увеличить за счет фокусировки осаждаемого материала при использовании магнетронного распыления, а также при использовании более мощного блока питания с поддержкой импульсного режима. Для таких систем режим N5 видится достаточно перспективным.

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Пленки диэлектрического иридата стронция первой серии состава Sr_2IrO_4 наносились на 3 вида подложек: (001) SrTiO_3 (STO) с a -параметром решетки $3.90 \text{ \AA}$, (001) $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Al}_{0.65}\text{Ta}_{0.35}\text{O}_3$ (LSAT), где $a = 3.87 \text{ \AA}$, а также (110) NdGaO_3 (NGO), где $a = 3.85 \text{ \AA}$. a -параметр решетки для Sr_2IrO_4 составляет около $5.50 \text{ \AA}$ [10] и наилучшим образом согласуется с подложкой STO. Подложки LSAT и NGO, у которых a -параметры решетки меньше, вносят в осаждаемые пленки сжимающие напряжения [11].

На рис. 2а показаны температурные зависимости удельных сопротивлений ρ для пленок Sr_2IrO_4 , осажденных лазером. Образец A1STO, нанесенный на подложку STO в кислороде, имел наименьшее сопротивление. Образец A3STO напылялся на ту же подложку в аргоне. Образец A3LSAT, при идентичном с A3STO режиме синтеза, показал наибольшие значения сопротивления. Также были получены кривые $R(T)$ для пленок SrIrO_3 N3 и N5 второй серии. Эти кривые приведены на рис. 2б. Как можно видеть, для образца N3 наблюдается кривая неметаллического характера, несмотря на наличие примеси поликристаллического металлического иридия, следовательно, его влияние на сопротивление образца минимально. Для образца N5 наблюдается схожая по форме кривая, значительно более высокие сопротивления объясняются малой толщиной пленки (менее 10 нм). Таким образом, показано, что примесь Ir не существенна с точки зрения электротранспортных характеристик полученных пленок SrIrO_3 моноклинной фазы, и ее процентный состав не велик.

Для уточнения механизма транспорта носителей в пленках Sr_2IrO_4 были вычислены энергии активации носителей заряда ΔE_A . Для диэлектри-

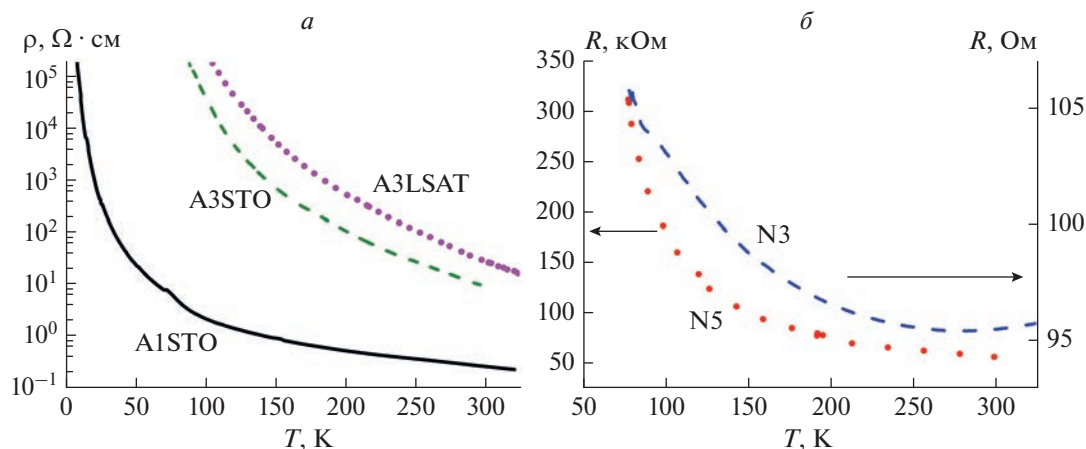


Рис 2. Зависимость удельных сопротивлений от температуры для пленок Sr_2IrO_4 , напыленных методом лазерной абляции в кислородной (A1STO) и аргонной (A3STO) атмосфере на подложках SrTiO_3 и в аргонной атмосфере (A3LSAT) на подложке LSAT (a); Зависимость сопротивления SrIrO_3 от температуры для образцов N3 и N5, напыленных методом катодного распыления из мишени Sr_2IrO_4 (b).

ков зависимость сопротивления от температуры имеет вид:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta E_A}{2kT}\right), \quad (1)$$

где ρ — удельное сопротивление, k — постоянная Больцмана, T — температура. Типично, например, в [12], энергии активации рассчитывались дифференцированием экспериментальных зависимостей $\rho(T)$ по $1/T$ по формуле

$$\Delta E_A = \frac{d(\ln \rho)}{d(T^{-1})}, \quad (2)$$

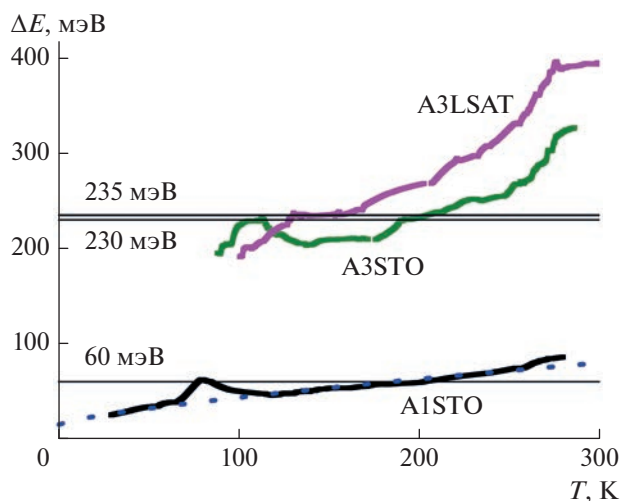


Рис 3. Зависимости энергий активации от температуры для образцов A1STO, A3STO и A3LSAT. Оценки величин энергий активации в модели зонного диэлектрика показаны сплошными линиями. Аппроксимация энергии активации к нулевой температуре для образца A1STO показана пунктиром.

где $d(T^{-1})$ — дифференциал по обратной температуре $1/T$. Температурные зависимости ΔE_A показаны на рис. 3. Напыленная в кислороде пленка A1STO имела наименьшее сопротивление и была измерена до температуры жидкого гелия. Для этого образца энергия активации ΔE_A составляла приблизительно 60 мэВ (сплошная линия на рис. 3) в интервале температур 100–250 К. Известно, что при прыжковом механизме проводимости и при стремлении температуры к нулю энергия активации обращается в ноль. Например, для трехмерной прыжковой проводимости $\Delta E_A(T) \sim T^{3/4}$ [13]. В зонных диэлектриках при нуле температуры величина ΔE_A нулю не равна. Аппроксимация зависимости $\Delta E_A(T)$ к нулю температуры для образца A1STO дает величину энергии активации при нуле около 10 мэВ, что показано на рис. 3 штрихпунктиром. Для пленок, полученных в аргоне, энергии активации мало менялись в диапазоне 100–250 К, и составляли примерно 230 мэВ для A3STO и 235 мэВ для A3LSAT (сплошные линии на рис. 3). Из этого следует, что пленки, осажденные методом лазерной абляции, не имеют примесей и являются зонными диэлектриками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лазерной абляцией и катодным распылением на постоянном токе получены 2 серии эпитаксиальных пленок состава Sr_2IrO_4 и SrIrO_3 соответственно. Описана технология получения таких пленок. Представлены рентгеновские данные и электрофизические характеристики, из которых следует, что все полученные пленки Sr_2IrO_4 являются зонными диэлектриками, хотя величины энергий активации у них снижаются с уменьшением температуры. Прыжковая проводимость не обнаружена, что может указывать на малоефек-

ность, рассчитаны характерные значения энергии активации, которые для данной серии составляют от 60 до 240 мэВ.

Отработана технология эпитаксиального роста моноклинной фазы SrIrO_3 методом катодного распыления на постоянном токе. Показано, что примесь поликристаллического металлического Ir, обнаруженного при рентгеноструктурном анализе, существенно не влияет на электрофизические характеристики полученных пленок. Предложен режим, позволяющий избавиться от примеси Ir в пленках, однако для его эффективного применения будет необходимо провести модернизацию используемого оборудования. Режимы, при которых были получены наиболее бездефектные пленки, могут быть использованы как для дальнейшего изучения свойств иридата стронция, так и для создания перспективных гетероструктур, например, джозефсоновских контактов иридат-купратный сверхпроводник.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН. Для проведения исследований было использовано оборудование Уникальной научной установки № 352529 “Криоинтеграл”, развитие которой поддержано грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2021-667).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kazunori Nishio, Harold Y. Hwang // APL Mater. 2016. V. 4. Art. No. 036102.
2. Gutierrez-Llorente A., Iglesias L., Rodr'iguez-González B., Rivadulla F. // APL Mater. 2018. V. 6. Art. No. 091101.
3. Petrzhik A.M., Constantinian K.Y., Ovsyannikov G.A. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. Art. No. 024501.
4. Petrzhik A.M., Constantinian K.Y., Ovsyannikov G.A. et al. // J. Surf. Invest. X-Ray Synchrotron Neutron Techn. 2020. V. 14. No. 3. P. 547.
5. Bobkova I.V., Bobkov A.M. // Phys. Rev. 2017. V. 95. P. 184512.
6. Kislinskii Yu.V., Constantinian K.Y., Ovsyannikov G.A. et al. // Proc. V Int. Conf. FPS'15. (Moscow, 2015). P. 144.
7. Yang J., Hao L., Nanney P. et al. // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 114. Art. No. 182401.
8. Li Z.Z., Schneegans O., Fruchter L. // arXiv: 1610.03722v1. 2016.
9. Петржик А.М., Cristiani G., Логвенов Г. и др. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. № 12. С. 25; Petrzhik A.M., Cristiani G., Logvenov G. et al. // Tech. Phys. Lett. 2017. V. 43. No. 6. P. 554.
10. Nittaya Keawprak, Rong Tu, Takashi Goto // J. Alloys Compounds. 2010. V. 491. P. 441.
11. Zhang L., Liang Q., Xiong Y. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 035110.
12. Bebenin N.G., Zainullina R.I., Chusheva N.S. et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 104434.
13. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука. Физматлит, 1979. 416 с.

Growth and electron transport characteristics of epitaxial thin strontium iridate films

I. E. Moskal^{a, b, *}, K. E. Nagornyykh^c, A. M. Petrzhik^a, Yu. V. Kislinsky^a,
K. I. Konstantinyan^a, A. V. Shadrin^{a, c}, G. A. Ovsyannikov^a

^a Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 125009 Russia

^b MIREA – Russian Technological University, Moscow, 107996 Russia

^c Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701 Russia

*e-mail: ivan.moscal@yandex.ru

The results of a study of epitaxial thin films of strontium iridate with the compositions Sr_2IrO_4 and SrIrO_3 obtained by laser ablation and direct current cathode sputtering, respectively, are presented. Data on the growth technology, crystal structure, electrophysical parameters are given, and the activation energy for low-defect dielectric Sr_2IrO_4 films is calculated.

УДК 537.624.9:537.611.3:539.216.2

ПИННИНГ ВИХРЕЙ ПРИ ПЕРЕМЕЩЕНИИ ТУРБУЛЕНТНЫХ ВОЛН ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ В АНТИДОТ ПЛЕНКАХ СО СКВОЗНЫМИ И НЕСКВОЗНЫМИ ОТВЕРСТИЯМИ

© 2023 г. В. В. Зверев^{1, 2, *}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”, Екатеринбург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук”,
Екатеринбург, Россия

*E-mail: vvzverev49@gmail.com

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Выполнено микромагнитное моделирование процесса перемагничивания в пленках с антидот массивами, инициированного движущейся доменной стенкой. При некоторых условиях возникает узкая зона перемагничивания, заполненная вихревыми структурами (турбулентная волна). Наблюдаются изменения скорости, временные или окончательные остановки волн. Показано наличие связи между особенностями движения волны и структурой вихревой зоны.

DOI: 10.31857/S0367676522700764, EDN: HHVAUP

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия проявляется большой интерес к изучению статических и динамических свойств локализованных и топологически защищенных объектов (доменов и доменных стенок в нанопроволоках и нанострайпах [1], вихрей и скирмионов [2], и др.) в магнитных средах. Нелинейная магнитодинамика, в которой такие объекты играют роль базовых элементов, служит источником принципиально новых инженерных идей, включая новые подходы к созданию запоминающих и логических устройств [3, 4]). Фокусируя внимание на задаче развития технологий управления динамикой, естественно рассматривать в первую очередь случаи регулярного (детерминистического) движения. Однако микромагнитное моделирование показывает, что если управляющие параметры выходят за пределы некоторых пограничных значений, динамика может становиться нерегулярной (турбулентной, хаотической) [5–8]. Изучение нерегулярной динамики намагниченности в магнитных материалах представляется важным с нескольких точек зрения. Во-первых, полезно знать границы областей регулярного движения и источники неустойчивостей, приводящих к возникновению нерегулярных режимов. В частности, в работе [9] было показано, что один из механизмов потери устойчивости реализуется как резкий рост чувствительности

магнитной системы к случайным флуктуациям в моменты рождения (аннигиляции) пар вихрь-антивихрь (пар блоховских точек с противоположными зарядами). Система с нерегулярным движением магнитных вихревых структур интересна и тем, что может быть использована как генератор случайных спиновых волн. Также отметим, что изучение и моделирование сложных типов динамики необходимо для правильного понимания того, как протекают процессы перемагничивания в реальных магнитных средах. Выход за пределы области устойчивости динамики возможен при повышении скорости переключений в магнитных логических устройствах.

В данной работе мы ограничимся изучением динамических режимов, наблюдаемых при движении доменных стенок (ДС) в магнитных пленках, содержащих массивы отверстий (антидот массивы) [10]. Заметим, что в большинстве работ, посвященных магнитным пленкам с массивами отверстий, обычно рассматриваются тонкие пленки, так что распределения намагниченности фактически являются двумерными. Однако в двумерном случае исключаются из рассмотрения такие важные трехмерные объекты, как блоховские линии и точки [11], трехмерные вихри с корами в форме трубок [9, 12–14], вихревые петли [14]. Все эти магнитные объекты возникают в трехмерных антидот пленках, которые к тому же позволяют

варьировать не только поперечные размеры отверстий, но их глубины. Выбирая параметры соответствующим образом, мы находим геометрические конфигурации, для которых движущиеся зоны перемагничивания (ЗП) принимает вид узких полос, заполненных нерегулярными вихревыми структурами.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕДУРЫ

В статье представлены результаты компьютерного моделирования движения турбулентных ЗП в кубоидах из пермаллоя, имеющих размеры $L_x = 800$ нм, $L_y = b = 50$ и 100 нм (толщина пленки) and $L_z = 400$ нм. Образцы содержат антидот массивы, состоящие из девяти прямоугольных отверстий с глубинами $h = 25$ и 50 нм для пленки толщиной $b = 50$ нм и с глубинами $h = 25, 50, 75$ и 100 нм для пленки толщиной $b = 100$ нм. Длины сторон отверстий взяты равными $d = 25, 50$ и 100 нм; расстояния между центрами отверстий равны 133 нм. Микромагнитное моделирование было выполнено путем решения уравнения Ландау–Лифшица–Гильберта (ЛЛГ) [11]

$$\partial \vec{m} / \partial t = -\gamma [\vec{m}, \vec{H}_{eff}] + \alpha [\vec{m}, \partial \vec{m} / \partial t].$$

В этом уравнении $\vec{m} = \vec{M} / M_s$ – нормированное поле намагниченности ($|\vec{m}| = 1$), M_s – намагниченность насыщения, γ – гиромагнитное отношение и α – параметр затухания Гильберта. Эффективное магнитное поле равно вариационной производной

$$\vec{H}_{eff} = -\delta E_{\Sigma} / \delta \vec{M},$$

где полная энергия образца E_{Σ} равна результату интегрирования по объему образца суммы плотностей обменной энергии w_e , энергии анизотропии w_a , магнитостатической энергии w_m и зеемановской энергии w_z :

$$\begin{aligned} E_{\Sigma} &= \int (w_e + w_a + w_m + w_z) d\vec{r}, \\ w_e &= A \{ (\partial \vec{m} / \partial x)^2 + (\partial \vec{m} / \partial y)^2 + (\partial \vec{m} / \partial z)^2 \}, \\ w_a &= -K (\vec{k} \vec{m})^2, \quad w_m = -\frac{1}{2} M_s \vec{m} \vec{H}^{(m)}, \\ w_z &= -M_s \vec{m} \vec{H}_{ext}, \quad \vec{H}_{ext} = \vec{k} H. \end{aligned}$$

В наших численных экспериментах зона перемагничивания движется вдоль оси x под действием внешнего постоянного магнитного поля величиной $H = 200$ Э, направленного вдоль оси z (оси анизотропии). Мы использовали значения материальных параметров, типичные для пленок из пермаллоя ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$):

$$\begin{aligned} A &= 1.3 \cdot 10^{-6} \text{ эрг/см}, \quad K = 10^3 \text{ эрг/см}^3, \\ M_s &= 860 \text{ Гс}, \quad \alpha = 0.02. \end{aligned}$$

Чтобы не рассматривать эффекты, связанные с обрыванием магнитной среды, в направлении оси z наложены периодические граничные условия. При этом используется периодическое продолжение распределения намагниченности вдоль этой оси [15]. Уравнение ЛЛГ решается численно с помощью программы микромагнитного моделирования формируется начальное распределение намагниченности, содержащее С-образную ДС (ДС Ла Бонте) [17], ориентированную вдоль оси z .

МЕТОДЫ ВИЗУАЛИЗАЦИИ

Простой и удобный метод визуализации вихревой структуры распределения намагниченности основывается на отыскании центров вихрей (антивихрей) двумерного векторного поля $\vec{m}^* = \vec{m} - \vec{n}(\vec{n} \vec{m})$, получаемого путем проектирования поля $\vec{m}$ на различные секущие плоскости, перпендикулярные по отношению к фиксированному вектору $\vec{n}$ [9]. Положения центров плоских вихрей (антивихрей) могут быть найдены путем интегрирования угловых координат Φ векторов $\vec{m}^*$ по замкнутым контурам, окружающим различные точки плоскости, и нахождения количеств полных оборотов

$$J = (2\pi)^{-1} \oint d\Phi.$$

Если центр вихря или антивихря лежит внутри контура интегрирования, получаем $J = 1$ или $J = -1$; в противном случае $J = 0$. Находя поверхности уровня трехмерного скалярного поля, обращаясь в ноль везде, кроме центров вихрей (антивихрей), мы получаем топологический портрет поля намагниченности. Типично он состоит из поверхностей в форме трубок, заключающих в себе области коров (трубки коров вихрей). Эти графические объекты играют ту же роль, что и линии коров вихрей в механике жидкостей [18]. В некоторых случаях оси трубок коров могут мало отличаться от отрезков прямых (линейные вихри). В [13, 14] использовался альтернативный метод, основанный на отыскании точек, в которых $\vec{m} \parallel \vec{n}$. Положения точек Блоха могут быть определены путем вычисления интегралов по замкнутым поверхностям, охватывающих различные точки внутри образца, и нахождения скирмионных чисел (топологических зарядов) [2, 9, 11]

$$\chi = (4\pi)^{-1} \oint \vec{g} d\vec{s}, \quad \vec{g} = \sin \Theta [\vec{\nabla} \Phi, \vec{\nabla} \Theta],$$

где $\vec{g}$ – топологическая плотность, выраженная через угловые координаты Θ , Φ вектора намагниченности

$$\vec{m} = (\sin \Theta \cos \Phi, \sin \Theta \sin \Phi, \cos \Theta).$$

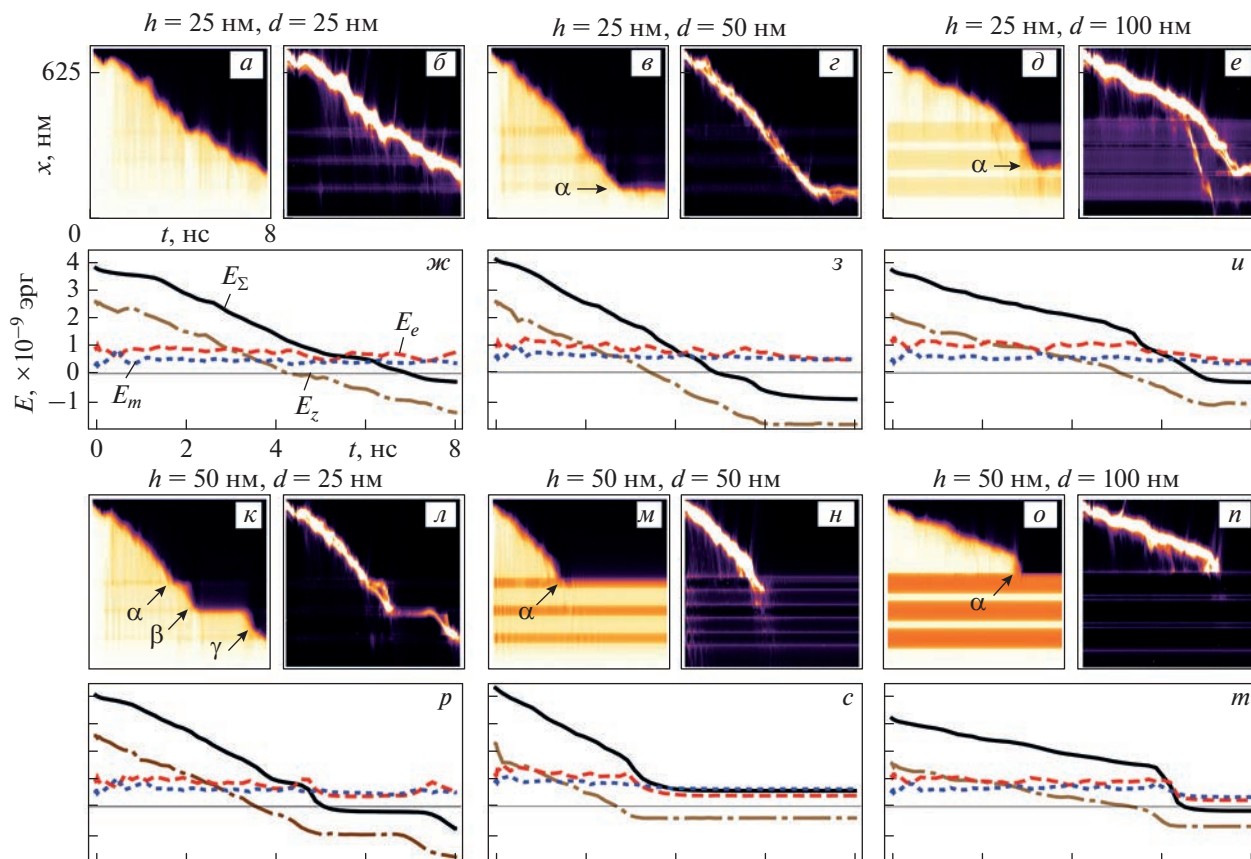


Рис. 1. Результаты моделирования для пленки толщиной 50 нм. Изображены зависимости от времени и от пространственной x -координаты проекций поля намагниченности на ось z (плотностные графики (а, в, д, ж, к, м, о)) и значений модулей векторов поля топологической плотности (плотностные графики (б, г, з, е, л, н, п)), усредненных по yz поперечным сечениям образца (графики функций $\mu(x, t)$ и $\xi(x, t)$ соответственно). На изображениях (а, в, д, ж, к, м, о) переход от светлого тона к темному соответствует повороту средней намагниченности от направления, противоположного направлению магнитного поля, к направлению вдоль магнитного поля. На рисунках (б, г, з, е, л, н, п) в областях, выделенных светлым тоном, намагниченность является сильно неоднородной (зона перемагничивания). Рисунки (ж–и) и (р–т) содержат графики зависимостей энергий, усредненных по объему образца, от времени: обменной энергии E_e (красная пунктирная линия, длинные штрихи), магнитостатической энергии E_m (синяя пунктирная линия, короткие штрихи), зеемановской энергии E_z (коричневая штрих-пунктирная линия), полной энергии E_Σ (черная сплошная линия). Масштабы осей одинаковы для рисунков (а–е) и (к–п); для рисунков (ж–и) и (р–т).

Мы представляем графически движущуюся ЗП (турбулентную ДС), используя плотностные графики z компонент векторов намагниченности и модулей векторов топологической плотности, усредненных по yz -сечениям образца

$$\mu(x, t) = \int_{yz \text{ sec}} m_z(\vec{r}, t) dy dz,$$

$$\xi(x, t) = \int_{yz \text{ sec}} |\vec{g}(\vec{r}, t)| dy dz.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Рассмотрим вначале пленки толщиной 50 нм. Результаты для случая самых маленьких глухих (несквозных) отверстий с размерами $h = d = 25$ нм

показаны на рис. 1а, 1б и 1ж. Скорость ЗП в этом случае почти постоянна. Когда ЗП находится далеко от отверстий, она состоит из линейных вихрей, концы которых лежат на противоположных границах пленки. Этот результат находится в согласии с известным фактом, что в достаточно тонких пленках статическая ДС, состоящая из вихрей такого типа (ДС с перетяжками, ДС типа cross-tie), энергетически предпочтительна в сравнении с С-образной ДС [21]. Если положения ЗП и колонки из отверстий совпадают, появляются линейные вихри, концы которых лежат либо на боковых границах отверстий, либо один на дне глухого отверстия, а другой — на границе пленки. В случае, когда $d = 25$ нм и отверстия сквозные (рис. 1к, 1л, 1р), друг друга сменяют вихревые

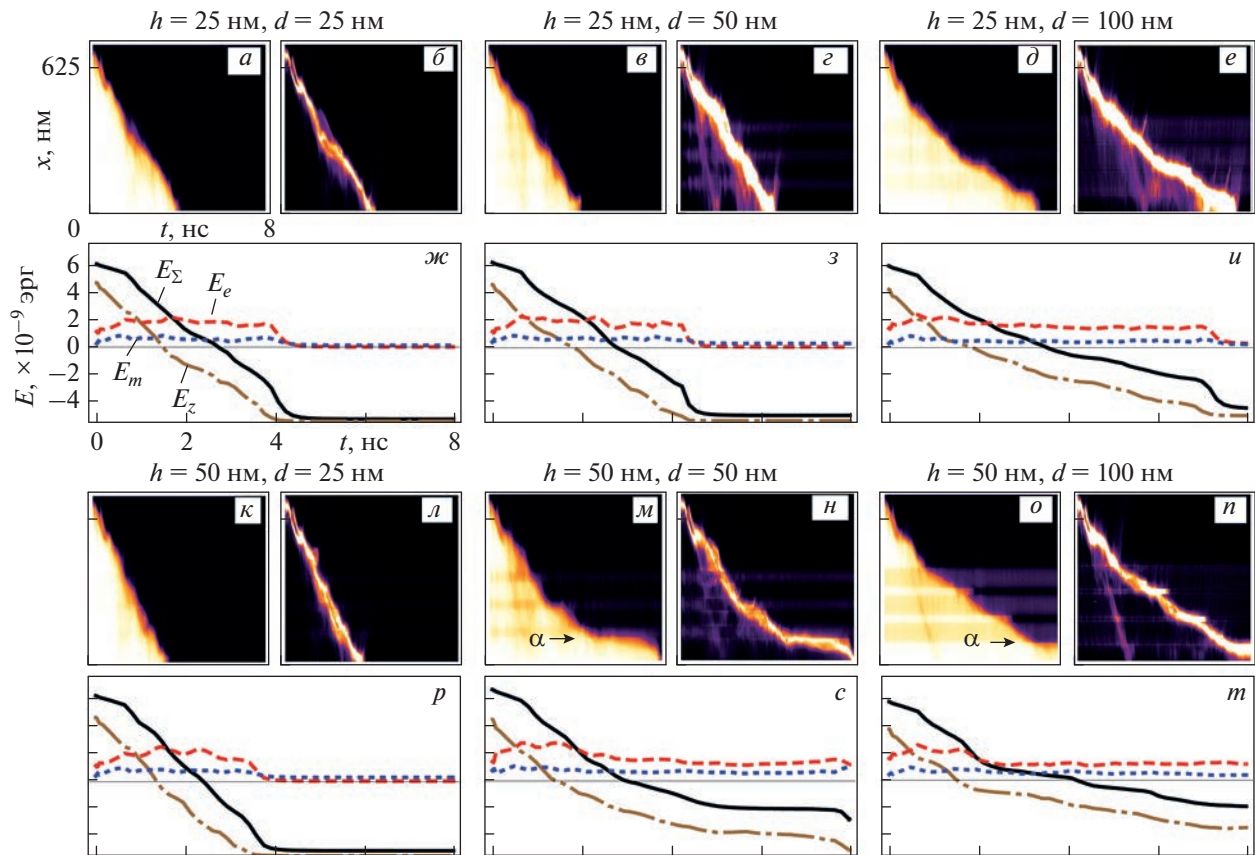


Рис. 2. Результаты моделирования для пленки толщиной 100 нм (отверстия меньшей глубины). Обозначения и пояснения те же, что и для рис. 1.

структуры типов (I) и (II). Конфигурация (I) состоит из вихрей, сосредоточенных в промежутке между соседними колонками отверстий, ориентированными вдоль оси z ; в конфигурации (II) в зоне вихрей лежит только одна из колонок. Каждый переход от (I) к (II) сопровождается временной приостановкой движения ЗП (α , β и γ на рис. 1к).

В случае глухих отверстий ($h = 25$ нм) с $d = 50$ и 100 нм (рис. 1в–1е, 1з, 1у) мы наблюдаем окончательные остановки движения ЗП после достижения одной из колонок (α на рис. 1в, 1д). Анализ конфигураций вихревых структур показал, что трубки вихрей закрепляются на отверстиях. В случае отверстий промежуточного размера (рис. 1в, 1г, 1з) финальная конфигурация содержит вихревую трубку, соединяющую границы пленки, и антивихревую трубку, соединяющую доньшко одного из глухих отверстий с ближайшей границей пленки. В случае больших отверстий (рис. 1д, 1е, 1у) доньшки двух соседних глухих отверстий соединены с граничной поверхностью пленки вихревой и антивихревой трубками.

В случае сквозного отверстия ($h = 50$ нм) при $d = 50$ нм (рис. 1м, 1н, 1с) вместо закрепления на отверстиях вихревой (антивихревой) трубки происходит перенос вихревой (антивихревой) конфигурации на само отверстие (α на рис. 1м). В результате, обходя вокруг отверстия по замкнутому контуру, мы наблюдаем такое же вращение вектора намагниченности, как и при аналогичном обходе трубки кора вихря (антивихря). В случае $h = 50$ нм, $d = 100$ нм движение ЗП прекращается, но финальная конфигурация не содержит вихрей (α на рис. 1о).

Обсудим теперь результаты для пленок толщиной 100 нм. В пленках с отверстиями наименьшего размера $d = 25$ нм при различных глубинах глухих отверстий и в случае сквозного отверстия процесс перемещения вихрей протекает сходным образом (левые колонки на рис. 2 и 3). Скорость движения ЗП в этих случаях почти не меняется. Трубки коров вихрей типично имеют аркообразную форму и состоят из сегментов, ориентированных как вдоль границ пленки, так и перпендику-

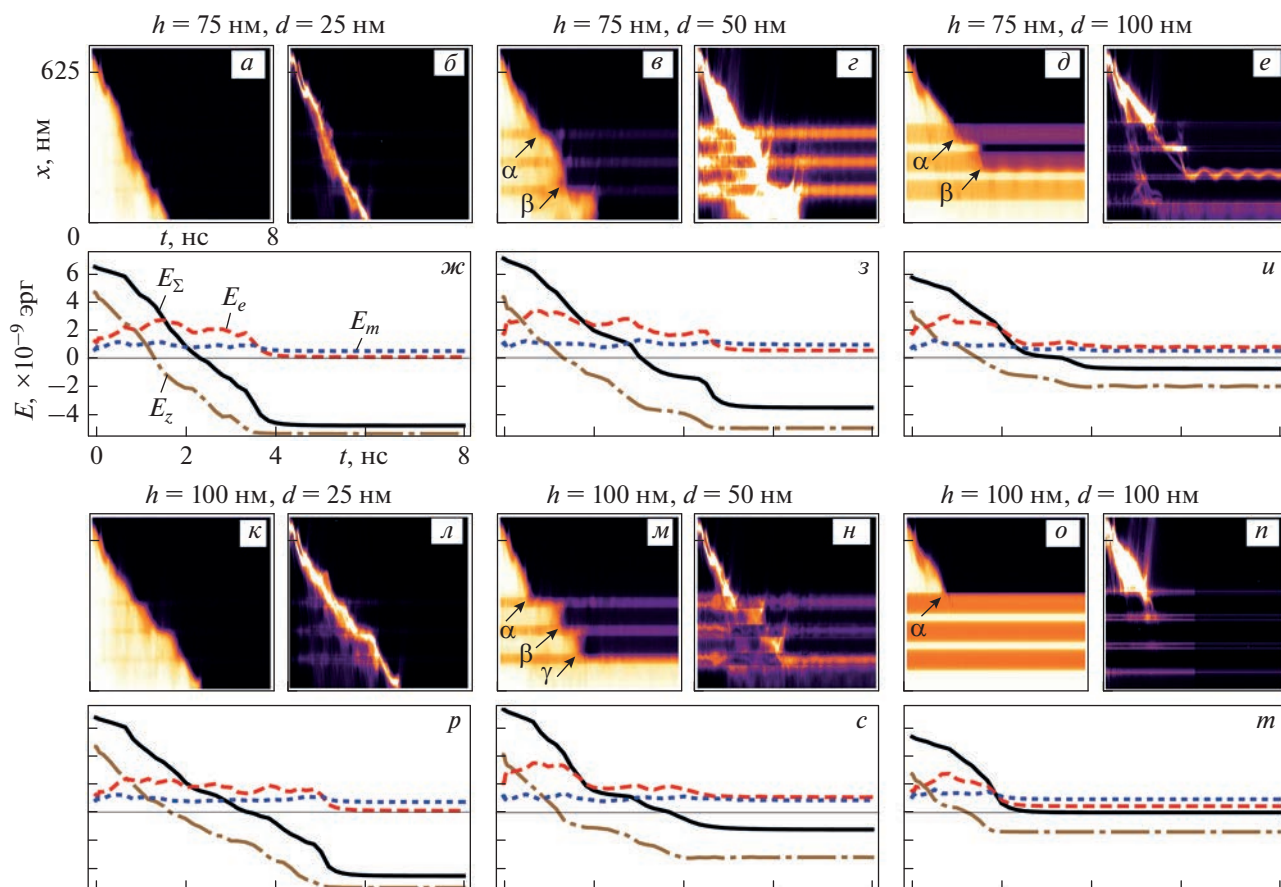


Рис. 3. Результаты моделирования для пленки толщиной 100 нм (отверстия большей глубины). Обозначения и пояснения те же, что и для рис. 1.

лярно к границам. Иногда ЗП выглядит как набор деформированных сегментов С-образных ДС.

В случае мелких глухих отверстий ($h = 25$ нм) скорость ЗП при $d = 50$ нм постоянная, а при $d = 100$ нм уменьшается в процессе движения (рис. 2в–2е). При $h = 50$ нм и при указанных выше значениях d становятся заметными флуктуации скорости; после прохождения последней колонки отверстий скорость падает существенным образом (α на рис. 2м, 2о). Детальный анализ вихревых структур показывает, что и в этом случае ЗП замедляется также благодаря появлению вихревых трубок, соединяющих доньшки глухих отверстий с границей пленки.

В пленках с глубокими глухими отверстиями ($h = 75$ нм) и сквозными отверстиями ($h = 100$ нм), в случаях $d = 50$ и 100 нм, стадии движения ЗП перемежаются стадиями прекращения движения, временного или окончательного (α , β и γ на рис. 3в, 3д, 3м, 3о). В этих случаях пиннинг ЗП также связан с появлением типичных структур, в которых вихри закрепляются на отверстиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов численного моделирования позволил обнаружить, что процесс перемещения в антидот пленках, инициированный движущейся ДС, может принимать вид движения узкой вихревой зоны перемещения (турбулентная ДС). Прерывистый характер движения ЗП может быть объяснен закреплением вихрей на отверстиях. Часто возникают следующие конфигурации.

В случае сквозных отверстий роль одного вихря (антивихря) играет отверстие, в то время как находящийся с ним в паре антивихрь (вихрь) представляет собой либо вихревое образование с незакрепленной трубкой кора (рис. 4а), либо другое отверстие (рис. 4б). Допустимы более сложные конфигурации, содержащие дополнительные линейные вихри с концами, лежащими на боковых границах отверстий.

В случае глухих (несквозных) отверстий, при наличии одной пары вихрь-антивихрь, одна из трубок кора соединяет доньшко отверстия с гра-

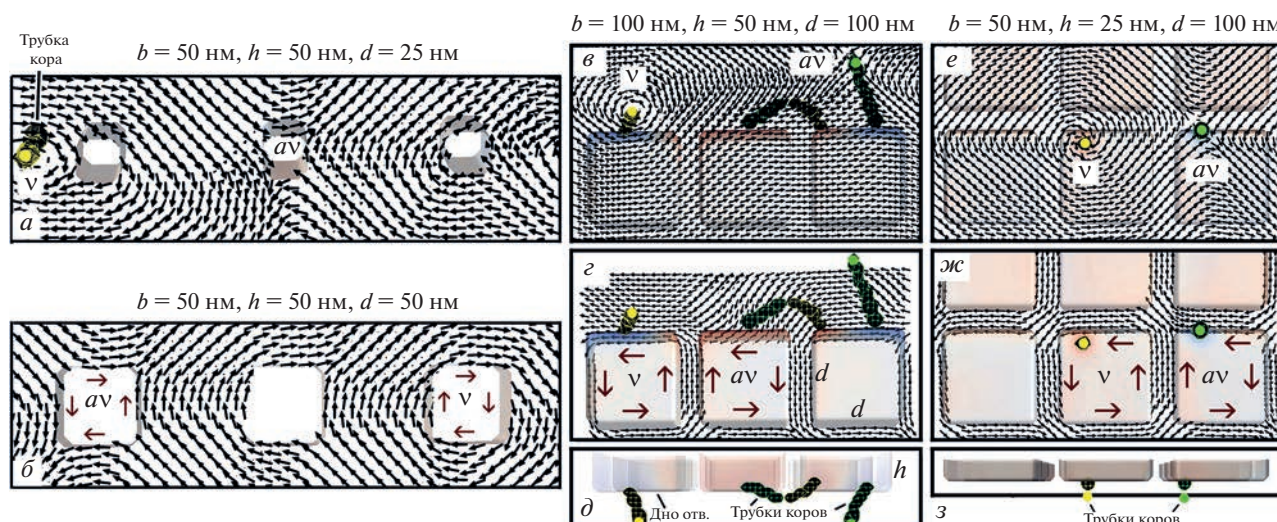


Рис. 4. Различные примеры финальных конфигураций: а, б – сквозные отверстия, в–з – глухие отверстия. На изображениях д, з – вид вдоль оси x , на остальных изображениях – вид вдоль оси y (г, ж – со стороны отверстий; в, е – с противоположной стороны). Обозначены: v – вихри, av – антивихри. Крупными стрелками показаны направления векторов поля намагниченности на границах отверстий.

ницей пленки, в то время как вторая трубка кора соединяет границы пленки. Также возможно, что трубки коров как вихря, так и антивихря соединяют доньшки соседних отверстий с границей пленки (рис. 4е–4з). Более сложные конфигурации могут включать в себя дополнительные вихри, у которых трубки коров соединяют боковые поверхности отверстий и лежат вдоль граничных поверхностей пленки (рис. 4в–4д, среднее и правое отверстия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Estévez V., Laurson L. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. Art. No. 054407.
2. Göbel B., Mertig I., Tretiakov O.A. // Phys. Reports. 2021. V. 895. P. 1.
3. Parkin S.S.P., Hayashi M., Thomas L. // Science. 2008. V. 320. No. 5873. P. 190.
4. Allwood D.A., Gang Xiong, Cooke M.D. et al. // Science. 2002. V. 296. No. 5575. P. 2003.
5. Hertel R., Schneider C.M. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. No. 17. Art. No. 177202.
6. Jun-Young Lee, Ki-Suk Lee, Sangkook Choi et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. Art. No. 184408.
7. Estévez V., Laurson L. // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. Art. No. 064403.
8. Estévez V., Laurson L. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. No. 6. Art. No. 064420.
9. Зверев В.В., Байкенов Е.Ж., Изможеров И.М. // ФТТ. 2019. Т. 61. № 11. С. 2070; Zverev V.V., Baikenov E.Z., Izmozherov I.M. // Phys. Solid State. 2019. V. 61. No. 11. P. 2041.
10. Tahir N., Zelent M., Gieniusz R. et al. // J. Phys. D. 2016. V. 50. Art. No. 025004.
11. Малоземов А., Слонзуски Дж. Доменные стенки с цилиндрическими магнитными доменами. М.: Мир, 1982. 384 с.
12. Зверев В.В., Изможеров И.М., Филиппов Б.Н. // ФТТ. 2018. Т. 60. № 2. С. 294; Zverev V.V., Izmozherov I.M., Filippov B.N. // Phys. Solid State. 2018. V. 60. P. 299.
13. Noske M., Stoll H., Fähnle M. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. Art. No. 014414.
14. Donnelly C., Metlov K.L., Scagnoli V. // Nature Phys. 2021. V. 17. No. 3. P. 316.
15. Lebecki K.M., Donahue M.J., Gutowski M.W. // J. Phys. D. 2008. V. 41. Art. No. 175005.
16. Vansteenkiste A., Leliaert J., Dvornik M. et al. // AIP Advances. 2014. V. 4. Art. No. 107133.
17. LaBonte A.E. // J. Appl. Phys. 1969. V. 6. P. 2450.
18. Gunter T., Theisel H. // Comput. Graph. Forum. 2018. V. 37. No. 6. P. 149.
19. Thiele A.A. // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 30. No. 6. P. 230.
20. Papanicolaou N., Tomaras T.N. // Nucl. Phys. B. 1991. V. 360. No. 2–3. P. 425.
21. Дубовик М.Н., Зверев В.В., Филиппов Б.Н. // Физ. мет. и металловед. 2014. Т. 115. № 11. С. 1226; Dubovic M.N., Zverev V.V., Filippov B.N. // Phys. Met. Metallogr. 2014. V. 115. No. 11. P. 1160.

Pinning of vortices during the passage of turbulent magnetization reversal waves in antidot films with through and non-through holes

V. V. Zverev^{a, b, *}

^a *Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia*

^b *Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620990 Russia*

^{*}*e-mail: vvzverev49@gmail.com*

Micromagnetic modeling of the process of magnetization reversal in films with antidot arrays, initiated by a moving domain wall, is performed. Under certain conditions, a narrow magnetization reversal zone appears, filled with vortex structures (turbulent wave). Changes in speed, temporary or final stops of the wave are observed. The existence of a connection between the features of wave motion and the structure of the vortex zone is shown.

УДК 537.86:534-8

СТРУКТУРА И ФМР ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК (CoFeB + SiO₂)

© 2023 г. Л. Н. Котов¹, *, В. А. Устюгов¹, В. С. Власов¹,
А. А. Уткин¹, Ю. Е. Калинин², А. В. Ситников²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Сыктывкарский государственный университет”, Сыктывкар, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный технический университет”, Воронеж, Россия

*E-mail: kotovln@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Выявлено, что композитные пленки (CoFeB + SiO₂) при низкой концентрации металлического сплава $x < 0.35$ имеют малый разброс возвышенностей поверхности пленки, а при больших $x > 0.53$ наблюдается больший разброс, но плавное их распределение. На концентрационной зависимости ширины линии ФМР наблюдается максимум при $x = 0.45$, который связан с перколяционной структурой в пленках.

DOI: 10.31857/S0367676522700776, EDN: NHYQNL

ВВЕДЕНИЕ

Материаловедение композиционных наноструктурных материалов является сегодня активно развивающейся областью. Экспериментальные исследования и моделирование структурных параметров, химического состава композитных пленок, поиск связи материальных параметров (толщина пленок, размер гранул) с магнитными и электрическими свойствами, позволят в будущем оптимизировать процессы промышленного синтеза подобных материалов для конкретных практических применений [1–5]. Интерес к синтезу и изучению композитных наноструктурированных пленок вызван наличием у таких структур ряда необычных свойств, таких как сильный магнито-оптический отклик, гигантское магнитосопротивление, туннельный аномальный эффект Холла и др. [1–3]. Ферромагнитный резонанс (ФМР) является эффективным методом для изучения микро- и наноструктуры и магнитных свойств пленок. По характеристикам спектров ФМР можно получать важную информацию об эффективных полях, форме и распределении зерен, константе обменной связи и т.д. [4–9]. В настоящей работе были исследованы структурные, магнитные и ФМР характеристики металл-диэлектрических композитных пленок (CoFeB + SiO₂).

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Напыление пленок осуществлялось методом ионной бомбардировки мишеней, состоящих из металлических сплавов Co_{0.44}Fe_{0.36}B_{0.2} и диэлектрика SiO₂ на стеклянную пластину с размерами 48 мм на 64 мм [4]. После напыления каждая пластина разрезалась на 10 образцов шириной 10 мм и длиной 24 мм. Из них отрезались маленькие части 5×3 мм² для исследования пленок методом ФМР, и 2×2 мм² для исследований поверхности пленок методом магнито-силовой микроскопии. Элементный состав пленок определялся с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira-3 на основе электронно-зондового рентгеновского микроанализа с применением энергодисперсионного детектора. Приближенную формулу составов композитных пленок можно записать следующим образом $\{(\text{Co}_{0.44}\text{Fe}_{0.36}\text{B}_{0.2})_x + (\text{SiO}_2)_y\}$, $y = (1 - x)/3$, $0.22 < x < 0.62$, $x + y = 1$. Точный элементный состав 10 образцов (пленок на стеклянной подложке) приведен в табл. 1. Погрешность определения атомных долей составляла для Co, Fe – 0.02, B – 0.03. Если сравнить содержание ионов Fe, Co, B в мишенях и в полученных пленках, то можно видеть (табл. 1), что их относительная концентрация не одинакова и зависит от номера образца. Толщины композитных пленок определялись по электронным фотографиям торца пленок и стеклян-

Таблица 1. Толщины и составы композитных пленок (CoFeB + SiO₂)

№ образца	Толщина, нм	Co, ат. %	Fe, ат. %	B, ат. %	Si, ат. %	O, ат. %	x
1	211	9.62	9.12	464	25.54	51.08	0.23
2	278	12.78	11.38	6.04	23.31	46.49	0.30
3	367	15.33	12.62	6.96	21.70	43.40	0.35
4	410	18.00	14.63	8.21	19.68	39.47	0.41
5	409	18.60	15.03	8.41	19.29	38.67	0.42
6	366	20.67	16.75	9.40	17.73	35.46	0.47
7	392	22.09	18.16	10.09	16.52	33.14	0.50
8	382	31.00	17.69	12.15	13.08	26.08	0.61
9	380	23.22	19.20	10.63	15.69	31.27	0.53
10	307	23.03	18.67	10.37	15.98	31.95	0.52

ной подложки с помощью электронного микроскопа и составляли от 0.2 до 0.41 мкм (табл. 1). Малые толщины пленок с края стеклянной пластины, равные 0.2 и 0.31 мкм для образцов № 1 и № 10, соответственно, обусловлены методикой напыления пленок. Отметим, что противоположный край (образец 10) содержит металлический сплав с концентрацией, превышающей порог перколяции, что приводит к уменьшению пористости пленки и ее толщины.

Изображение рельефа и магнитного фазового контраста поверхности пленок осуществлялось с помощью атомно-силового микроскопа Интегра Prima (NT-MDT, Россия) с кантилевером MFM10 [9]. Кремниевый зонд был покрыт магнитным сплавом CoCr, толщиной 30 нм. Радиус закругления кончика зонда составлял 40 нм. Частота колебаний внешней силы, действующей на кантилевер с зондом, составляла 47–90 кГц. В микроскопе регистрировалась разность фаз $\Delta\phi$, которая изменялась в зависимости от силы магнитного взаимодействия зонда с поверхностью пленок. Притяжение и отталкивание зонда к участку поверхности, соответствовало разным знакам $\Delta\phi$. Полученная зависимость $\Delta\phi$ от координат поверхности пленок преобразовывалась в изображение рельефа или магнитного фазового контраста, отображающем размеры и форму областей с постоянным сдвигом фаз.

СВЧ магнитные резонансные характеристики композитных пленок определялись на основе снятых резонансных линий на радиоспектрометре РЭ 1306 [4, 6]. Во время снятия резонансных линий, постоянное магнитное поле и переменное поле с частотой 9.4 ГГц, лежали в плоскости пленки и были взаимно перпендикулярно между собой. Все исследования проводились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для анализа топографической структуры поверхности пленок были построены распределения средних плотностей точек с различными высотами участков (далее точек) пленок относительно базового уровня (самой низкой точкой на изображении атомно-силовой микроскопии). Из полученных графиков распределения высот участков (или областей) поверхности пленок (рис. 1) видно, что при низкой концентрации металлического сплава $x = 0.35$ (образец № 3) атомной доли, поверхность пленки характеризуется более компактным характером. Максимальный перепад высот участков поверхности пленки не превышал 25 нм, при этом наибольшую плотность имели участки с высотой около 10 нм. Такая степень однородности поверхности может свидетельствовать о существовании диэлектрической матрицы, в которую вкраплены небольшие металлические гранулы. Как видно из графика зависимостей плотности распределения высот точек пленок, показанных на рис. 1, при большой концентрации металлического сплава $x = 0.53$ (образец № 10), наблюдаются более широкое и плавное распределение точек по высотам, что может быть связано со слиянием металлических наночастиц в крупные образования, возникающее при напылении пленок. Из приведенной табл. 1 видно, что содержание компоненты металлического сплава кобальта и концентрация металлического сплава x с ростом номера пленки растет до пленки № 8, а затем падает. Максимальное содержание кобальта составляет 31% для пленки № 8, и дальнейшее его уменьшение, возможно связано с началом формирования металлической матрицы в пленке. Для элементов кремния и кислорода диэлектрической матрицы ситуация обратная: минимальное содержание Si – 26.08% и O – 26.08% наблюдается для той же пленки № 8, а для пленок № 9 начинает расти. Уменьшение содержания элементов Si, O начиная с пленки № 1,

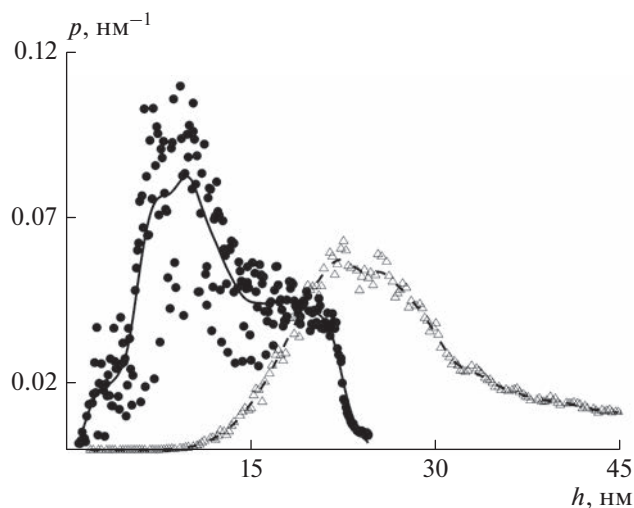


Рис. 1. Распределение плотности высот точек поверхности пленки, полученные из изображений рельефа поверхности пленок при $x = 0.23$ (черные круглые точки) и $x = 0.50$ (светлые треугольники).

и их рост с пленки № 9, скорее всего обусловлено применяемой методикой напыления.

Сопоставление изображений рельефа поверхности пленок и магнитного фазового контраста показывает (рис. 2), что топографические возвышенности хорошо ассоциируются с намагниченным веществом, т.е. магнитными металлическими гранулами. Из приведенных изображений можно видеть, что при низкой концентрации металла x самые крупные гранулы характеризуются большим размером 0.4–0.5 мкм, а частицы на по-

верхности пленки имеют достаточно высокий разброс высот возвышенностей по размерам. Сопоставляя размер гранул с толщиной пленки, приведенной в табл. 1, можно сделать предположение о том, что гранулы металлической фазы при данной концентрации имеют форму, близкую к слабо вытянутому эллипсоиду или форму нескольких контактирующих эллипсоидов. На изображении магнитного фазового контраста, показанного на рис. 2б, для пленок с большой концентрацией металлического сплава $x = 0.61$ появляются более крупные образования, размером 1 мкм и более, при меньшей толщине пленки $d = 0.382$ мкм (табл. 1), что позволяет при моделировании описывать такие гранулы как сильно сплюснутые эллипсоиды.

Магнитная структура пленок с обеими концентрациями характеризуется тем, что магнитное поле сосредоточено в основном в гранулах, причем в пленках не возникает четко выявляемой доменной структуры, что позволяет при моделировании описывать гранулы в составе пленки как суперпарамагнитные. Отсутствие доменной структуры можно связать с высоким градиентом концентрации металлического сплава x по ширине пленки, который создает существенную неоднородность материальной и магнитной структуры пленки.

На рис. 3 приведены графики зависимостей резонансного поля (а) и ширины линии ФМР для 10 композитных пленок (б). Из рис. 3 можно видеть, что при увеличении концентрации металлического сплава x , значение резонансного поля уменьшается, что может быть связано с изменением среднего размагничивающего фактора ме-

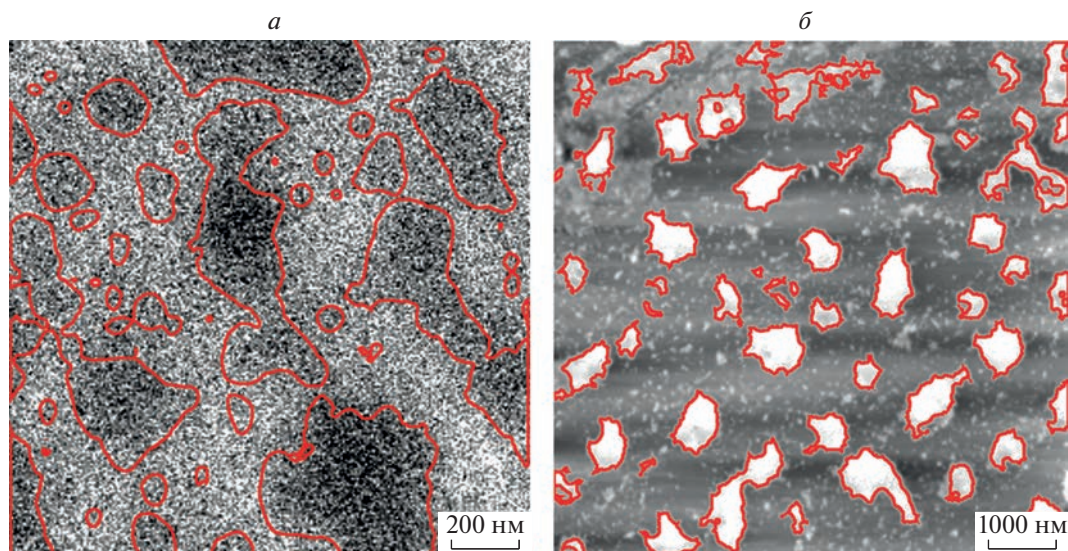


Рис. 2. Наложение границ топографических возвышенностей (выделенные области) на изображение магнитного фазового контраста для концентраций металлической фазы x : 0.35 (а) и 0.53 (б).

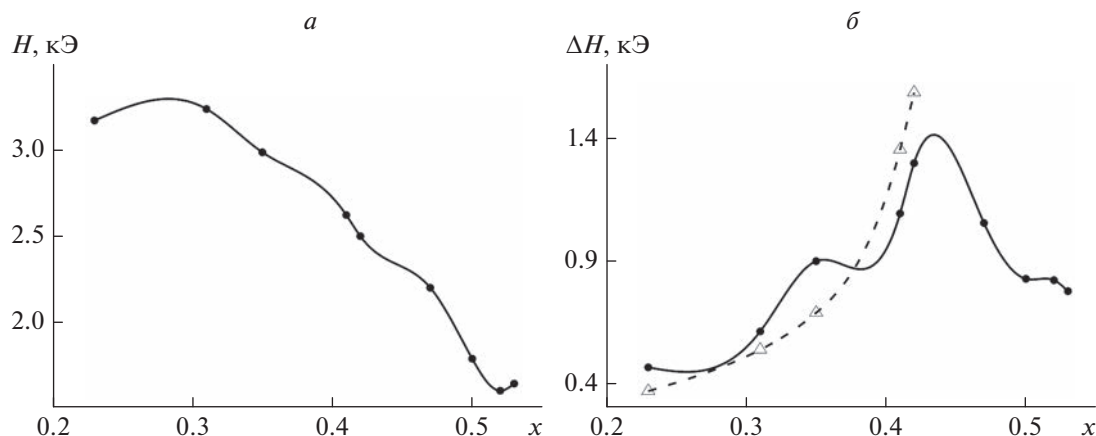


Рис. 3. Концентрационные зависимости резонансного поля (а) и ширины (б) резонансной линии ФМР (сплошная линия — эксперимент, штриховая — расчет).

таллических гранул, форма которых изменяется от слабо вытянутой к сильно сплюснутой. Увеличение ширины линии ферромагнитного резонанса при малых $x < 0.42$ (т.е. до порога перколяции) связано с увеличением дисперсии случайного распределения гранул по объему пленки и с увеличением разброса гранул по размерам и ориентациям, что приводит к наличию случайных локальных размагничивающих полей [10–12]. Увеличение атомной доли металлической фазы, начиная с $x = 0.41$ приводит к частичной регуляризации структуры за счет образования крупных агрегатов, путем слияния мелких гранул (или частиц), что снижает вклад в ширину линии ФМР случайных полей размагничивания. Для теоретической оценки вклада случайной гранулярной структуры в ширину резонансной линии воспользуемся базовой моделью, учитывающую данный фактор [11]. Характерный вклад в ширину линии ФМР можно рассчитать по формуле

$$\Delta H_{por} = 8\pi M_s \left(\frac{\lambda}{1 + \lambda} \right), \quad (1)$$

где M_s — намагниченность насыщения металлического сплава при температуре измерений (в нашем случае при комнатной температуре), λ — пористость композитной пленки, представляемая как отношение

$$\lambda = \frac{V_d}{V_d + V_m}, \quad (2)$$

где V_d — объем диэлектрика, V_m — объем металла в пленке.

Намагниченность однородных образцов можно оценить исходя из положения резонансной линии по формуле Кителя [12]:

$$\omega_0 = \gamma \sqrt{H_{res} (H_{res} + 4\pi M_s)}, \quad (3)$$

где γ — гиромагнитное отношение для электрона. Результат оценки намагниченности насыщения M_s при комнатной температуре металлических гранул в рамках данной модели представлен на рис. 3б. Можно видеть, что данные модели достаточно хорошо согласуются с экспериментальными результатами для пленок с доперколяционной структурой $x < 0.42$, что говорит о возможности описания данных композитных пленок, как ансамблей независимых частиц эллипсоидальной формы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены толщины и концентрации элементов 10 композитных пленок составов $\{(\text{Co}_{0.44}\text{Fe}_{0.36}\text{B}_{0.2})_x + (\text{SiO}_2)_{(1-x)/3}\}$, $0.23 \leq x \leq 0.61$. Были получены изображения рельефа и магнитно-фазового контраста пленок с разной концентрацией металлической сплава и диэлектрика. Во время проводимых экспериментов, были сняты резонансные линии в зависимости от постоянного магнитного поля на радиоспектрометре РЭ 1306 и на их основе получены графики зависимостей резонансного поля и ширины линии ферромагнитного резонанса (ФМР) от концентрации металлического сплава x . Было выявлено, что композитные пленки ($\text{FeCoB} + \text{SiO}_2$) при низкой концентрации металлического сплава $x < 0.3$, имеют малый разброс по высотам возвышенностей поверхности пленки, а при больших $x > 0.53$ наблюдается их больший разброс при плавном распределении плотности. То есть при низкой концентрации металлического сплава $x < 0.35$ поверхность пленки более гладкая и характеризуется небольшим разбросом по высотам участков пленки, что свидетельствует о формировании диэлектрической матрицы, в которую вкраплены небольшие металлические гранулы. Напротив,

когда концентрация металлического сплава выше порога перколяции ($x > 0.5$), наблюдается более широкое и плавное распределение участков (точек) по высотам. На концентрационной зависимости ширины линии ФМР наблюдается максимум при $x = 0.45$, который связан с перколяционной структурой, возникающей за счет слияния малых гранул в большие области, во время напыления пленок ($\text{CoFeB} + \text{SiO}_2$).

Показано, что форма гранул для композитных пленок с высоким градиентом концентрации металлического сплава в интервале $x = 0.45\text{--}0.61$ с увеличением концентрации металла, изменяется от слабо вытянутой к сплюснутой эллипсоидальной форме гранул (или областей). Расчет ширины линии ферромагнитного резонанса был выполнен на основе формулы, учитывающей пористость композитной пленки. Получено хорошее согласие расчетных и экспериментальных результатов характеристик ФМР для композитных пленок с $x = 0.23\text{--}0.41$, которые характеризуются доперколяционной структурой.

Исследование выполнено за счет финансовой поддержки Российского научного фонда (проект № 21-72-20048).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sarychev A., Shalaev V.* Electrodynamics of metamaterials. World Scientific Publ. Co. Pte. Ltd. 2007. 260 p.
2. *Рыльков В.В., Николаев С.Н., Демин В.А. и др.* // ЖЭТФ. 2018. Т. 153. № 3. С. 424; *Rylkov V.V., Nikolaev S.N., Demin V.A. et al.* // J. Exp. Theor. Phys. 2018. V. 126. No. 3. P. 353.
3. *Drovozekov A.B., Kreines N.M., Barkalova A.S. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 495. Art. No. 165875.
4. *Kotov L.N., Vlasov V.S., Ustyugov V.A. et al.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2017. V. 175. Art. No. 012021.
5. *Kotov L. N., Vlasov V. S., Turkov V. K. et al.* // J. Nanosci. Nanotech. 2012. V. 12. No. 2. P. 1696.
6. *Котов Л.Н., Ласек М.П., Турков В.К. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1255; *Kotov L.N., Lasek M.P., Turkov V.K. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 9. P. 1065.
7. *Турков В.К., Власов В.С., Котов Л.Н. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 10. С. 1414; *Turkov V.K., Vlasov V.S., Kotov L.N. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. No. 10. P. 1223.
8. *Котов Л.Н., Устюгов В.А., Асадуллин Ф.Ф. и др.* // Вест. Челяб. гос. универ. Физ. 2013. № 8. С. 23.
9. *Котов Л.Н., Ласек М.П., Власов В.С. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 5. С. 701; *Kotov L.N., Lasek M.P., Vlasov V.S. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 5. P. 588.
10. *García-Otero J., Porto M., Rivas J. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. No. 1. P. 167.
11. *Buffler C.R.* // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. No. 4. Art. No. 172S.
12. *Гуревич А.Г.* Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1973. 592 с.

Structure and FMR characteristics of magnetic composite films ($\text{CoFeB} + \text{SiO}_2$)

L. N. Kotov^{a, *}, V. A. Ustyugov^a, V. S. Vlasov^a, A. A. Utkin^a, Yu. E. Kalinin^b, A. V. Sitnikov^b

^a Syktyvkar State University, Syktyvkar, 167001 Russia

^b Voronezh State Technical University, Voronezh, 394026 Russia

*e-mail: kotovln@mail.ru

Composite films ($\text{FeCoB} + \text{SiO}_2$) with a low metal alloy concentration $x < 0.35$ have a small spread of film surface elevations. At large $x > 0.53$, a greater scatter of elevations and their smooth distribution in the films are observed. The concentration dependence of the FMR linewidth exhibits a maximum at $x = 0.45$, which is related to the percolation structure in the films.

УДК 537.622.4:538.9

ЭФФЕКТЫ СТАРЕНИЯ В КРИТИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ АНИЗОТРОПНЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ГЕЙЗЕНБЕРГОВСКИХ ПЛЕНОК

© 2023 г. М. А. Шляхтич^{1, 2, *}, П. В. Прудников²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Сибирский федеральный университет”, Красноярск, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Омский государственный университет имени Ф.М. Достоевского”, Омск, Россия

*E-mail: mshlyakhtich@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Представлены результаты исследования методом Монте-Карло неравновесных свойств ферромагнитных пленок Гейзенберга. Наблюдались эффекты старения при неравновесном критическом поведении. Расчеты проводились как из высокотемпературного, так и из низкотемпературного начального состояния. Получено характерное время корреляции, расходящееся при температуре перехода в термодинамическом пределе, как функция размера системы и времени ожидания.

DOI: 10.31857/S0367676522700788, EDN: HIATDJ

ВВЕДЕНИЕ

Изучению различных свойств ультратонких пленок, в том числе и магнитных, посвящено большое количество экспериментальных работ [1–3]. Интерес к таким объектам очень высок из-за широкого спектра практического применения этих систем. Благодаря сильному влиянию формы и кристаллографической анизотропии подложки магнитное упорядочение в ультратонких ферромагнитных пленках очень сложно. В связи с этим теоретические расчеты спиновых моделей и разработка методов компьютерного моделирования имеют важное значение для рационализации и управления новыми экспериментами.

Большое количество явлений проявляются в статистических системах с медленной динамикой. К таким явлениям относятся: резкое замедление процессов релаксации, эффекты памяти, эффекты старения и т.д. Ввиду этого в последнее время системы с медленной динамикой вызывают большой теоретический и экспериментальный интерес [4–7]. После длительного времени система с медленной динамикой даже после малого возмущения не достигает равновесия. В связи с этим ее динамика не является инвариантной ни к переносу времени, ни к обращению времени, как это обычно происходит в тепловом равновесии. Эффекты старения проявляются во время этой бесконечной релаксации. Таким образом, двухвременные величины, такие как отклик и корреляционные функции, зависят от двух вре-

мен: времени ожидания t_w и времени наблюдения $t - t_w$ ($t > t_w$), и их затухание в зависимости от t происходит медленнее при больших t_w . В отличие от одновременных величин (например, параметра порядка), сходящихся к асимптотическим значениям в пределе больших времен, двухвременные величины явно характеризуются признаками старения.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Были исследованы тонкие ферромагнитные пленки, описываемые гамильтонианом Гейзенберга:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle}^{N_s} \left[(1 - \Delta(N)) (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) + S_i^z S_j^z \right], \quad (1)$$

где $(S_i^x; S_i^y; S_i^z)$ – единичный вектор в направлении классического магнитного момента в узле i решетки; $J > 0$ – константа ферромагнитного обменного взаимодействия; $\Delta(N)$ – константа анизотропии; $\Delta = 0$ соответствует изотропному случаю Гейзенберга; $\Delta = 1$ – случай Изинга. На систему накладывались периодические граничные условия в плоскости пленки и свободные граничные условия в перпендикулярном направлении.

Моделирование проводилось для систем размером $N_s = L \times L \times N$, где N – число слоев в пленке, а $L = 128$ – линейный размер слоя. Мы

использовали алгоритм Метрополиса для обновления спиновых конфигураций. Моделирование проводилось при критической температуре $T_C = 1.15$ для $N = 3$ монослоя (МС), $T_C = 1.31$ для $N = 5$ МС, $T_C = 1.39$ для $N = 7$ МС [8–10] и различных начальных состояниях $m_0 = 1$, $m_0 = 0.0001 \ll 1$.

Эффективная константа анизотропии $\Delta(N)$ [8, 9] в зависимости от толщины пленки N была выбрана из экспериментальных исследований температуры Кюри T_C для тонких пленок Ni(111)/W(110) [10] с различной толщиной пленки Ni. При этом максимальное значение критической температуры соответствует максимальному значению константы анизотропии $\Delta(N) = 1$. При дальнейшем росте толщины пленки константа анизотропии стремится к нулю. В данной работе расчеты проводились для $\Delta(N = 3) = 0.636$, $\Delta(N = 5) = 0.734$, $\Delta(N = 7) = 0.816$.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ НАЧАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ

Для изучения явлений старения были рассчитаны временные зависимости двухвременной автокорреляционной функции

$$C(t, t_w) = \left\langle \frac{1}{N_s} \sum_i \bar{S}_i(t) \bar{S}_i(t_w) \right\rangle - m(t)m(t_w), \quad (2)$$

где t — время, прошедшее с момента приготовления образца до измерения величины; $m(t)$ — намагниченность, которая является параметром порядка для ферромагнитной пленки. На рис. 1 данные для $C(t, t_w)$ построены в зависимости от времени наблюдения $t - t_w$ для тонкой гейзенберговской пленки с толщиной $N = 3$ МС для различных значений времени ожидания $t_w = 200, 100, 70, 50, 20, 0$ шагов Монте-Карло на спин (MCS/s). Моделирование проводилось при критической температуре из высокотемпературного начального состояния $m_0 \ll 1$ (рис. 1а) и низкотемпературного начального состояния $m_0 = 1$ (рис. 1б).

Автокорреляционная функция наглядно демонстрирует наличие трех характерных режимов: квазиравновесного режима в моменты времени $(t - t_w) \ll t_w$ и неравновесного режима в моменты времени $(t - t_w) \gg t_w$. В моменты времени $(t - t_w) \sim t_w$ имеет место кроссоверный режим с зависимостью корреляционных характеристик от времени ожидания [11]. При меньших значениях времени t_w автокорреляция быстро релаксирует до плато $C_{eq} \sim m_{eq}^2 \sim t^{-2\beta/\nu z}$ и только при больших значениях $t - t_w$ спадает до нуля. Более того, для разных значений t_w данные характеризуются разными законами убывания, что означает нарушение временной инвариантности. Поведение автокорреляционной функции демонстрирует замед-

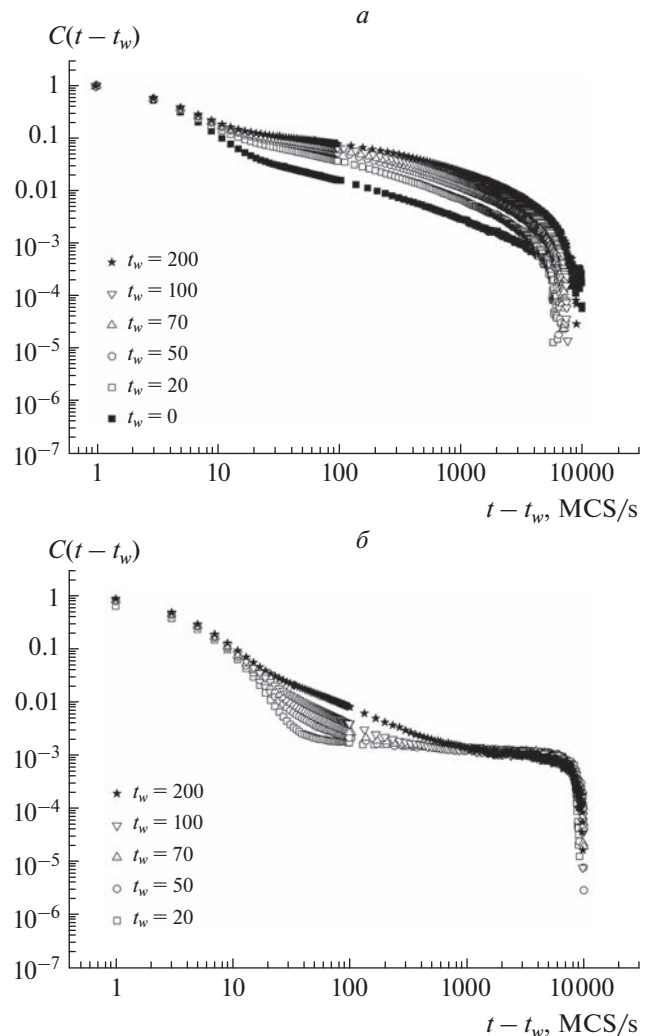


Рис. 1. Релаксация автокорреляционной функции $C(t, t_w)$ для пленки толщиной $N = 3$ МС при различных значениях времени ожидания $t_w = 200, 100, 70, 50, 20, 0$ MCS/s из различных начальных состояний: высокотемпературного $m_0 \ll 1$ (а) и низкотемпературного $m_0 = 1$ (б).

ление процессов релаксации с увеличением t_w . Так, например, автокорреляционная функция спадает со значения 1 до 0.01 для $t_w = 20$ за 659 MCS/s, для $t_w = 50$ за 1146 MCS/s, для $t_w = 70$ за 1419 MCS/s, для $t_w = 100$ за 1805 MCS/s, для $t_w = 200$ за 2546 MCS/s при моделировании из высокотемпературного начального состояния $m_0 \ll 1$ (рис. 1а). При моделировании из низкотемпературного начального состояния $m_0 = 1$ релаксация автокорреляционной функции со значения 1 до 0.01 происходит быстрее для $t_w = 20$ за 22 MCS/s, для $t_w = 50$ за 26 MCS/s, для $t_w = 70$ за 31 MCS/s, для $t_w = 100$ за 40 MCS/s, для $t_w = 200$ за 78 MCS/s (рис. 1б). Вме-

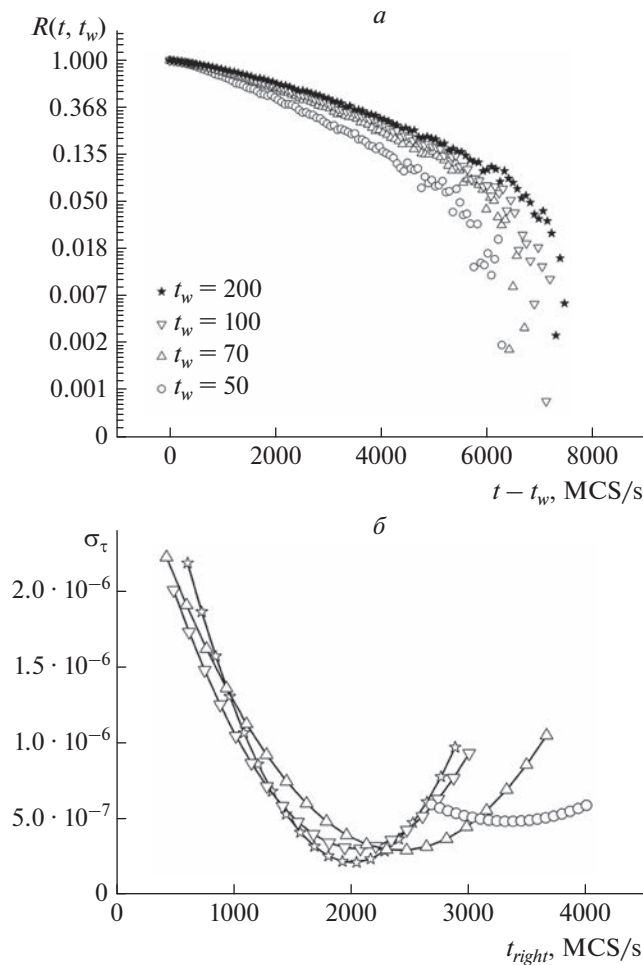


Рис. 2. Безразмерная динамическая корреляционная функция $R(t, t_w)$ (а) для тонких пленок с $N = 3$ МС при различных временах ожидания $t_w = 200, 100, 70, 50, 20$ MCS/s и соответствующая средневзвешенная погрешность аппроксимации (б) от выбранного временного интервала.

сте с упомянутой выше медленной динамикой это нарушение временной инвариантности является вторым определяющим свойством стареющих систем. Таким образом моделирование динамического процесса из полностью упорядоченного состояния наиболее предпочтительно из-за меньшего влияния флуктуаций на результаты.

Для оценки времени корреляции наших систем мы рассчитываем безразмерную динамическую корреляционную функцию $R(t, t_w)$ [12] для различной толщины пленки $N = 3, 5, 7$ МС и для различного времени ожидания $t_w = 20, 50, 70, 100, 200$ MCS/s:

$$R(t, t_w) = \frac{C(t, t_w)}{\sqrt{\left\langle \left(\frac{1}{N_S} \sum_{i=1}^{N_S} \tilde{S}_i(t) \tilde{S}_i(t_w) \right)^2 \right\rangle}}. \quad (3)$$

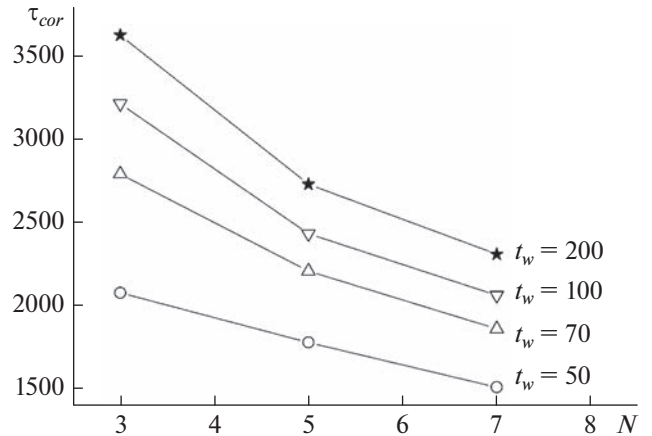


Рис. 3. Зависимость времени корреляции от толщины пленки и времени ожидания.

Зависимости безразмерной динамической корреляционной функции $R(t, t_w)$ от времени представлены на рис. 2а. При достаточно больших временах $R(t, t_w)$ убывает экспоненциально:

$$R(t, t_w) \sim \exp(-t/\tau_{cor}). \quad (4)$$

По наклону временной зависимости безразмерной динамической корреляционной функции $R(t, t_w)$ (рис. 2а) построенной в логарифмическом масштабе можно оценить значение времени корреляции τ_{cor} . Минимум средневзвешенной погрешности аппроксимации (рис. 2б) для $N = 3$ достигается на интервале $[700; t_{right}]$ для $t_{right} = 2000$ при $t_w = 200$, для $t_{right} = 2000$ при $t_w = 100$, для $t_{right} = 2400$ при $t_w = 70$ и для $t_{right} = 3500$ при $t_w = 50$.

Значения времени корреляции представлены на рис. 3. Величина времени корреляции τ_{cor} демонстрирует наличие эффектов старения в тонких гейзенберговских пленках. Увеличение возраста системы t_w приводит к увеличению значения τ_{cor} .

В спиновых системах при фазовых переходах второго рода проявляются эффекты критического замедления, т.е. увеличение времени корреляции τ_{cor} при приближении к критической точке T_c . Степенной характер асимптотической зависимости τ_{cor} определяется универсальным динамическим критическим показателем z :

$$\tau_{cor} \sim |T - T_c|^{-\nu z}, \quad (5)$$

где ν — критический показатель корреляционной длины.

Для независимой оценки динамического критического индекса z в данной работе был проведен расчет кумулянта $F_2(t)$:

$$F_2(t) = \frac{m^{(2)}(t)|_{m_0=0}}{m^2(t)|_{m_0=1}} \sim t^{d/z}, \quad (6)$$

где d – размерность системы.

Временная зависимость кумулянта $F_2(t)$ позволяет определить отношение d/z по углу наклона кривой, построенной в двойном логарифмическом масштабе. Были получены следующие значения данного отношения для различных толщин пленок $d/z = 1.0224(2)$ для $N = 3$ МС, $d/z = 1.0146(3)$ для $N = 5$ МС, $d/z = 1.0985(2)$ для $N = 7$ МС.

Значение самого динамического критического индекса z было получено с использованием эффективной размерности системы d_{eff} , которая была получена из гиперскейлингового соотношения $\gamma/\nu + 2\beta/\nu = d_{\text{eff}}$. Используя значения статических критических индексов из [8] была найдена эффективная размерность системы $d_{\text{eff}} = 2.007(125)$ для пленок с толщиной $N = 3$ МС, $d_{\text{eff}} = 1.992(98)$ для пленок с толщиной $N = 5$ МС, $d_{\text{eff}} = 2.158(135)$ для пленок с толщиной $N = 7$ МС. Были получены соответствующие значения динамического критического индекса $z = 1.827(99)$ для $N = 3$, $z = 1.963(192)$ для $N = 5$, $z = 2.111(131)$ для $N = 7$. Таким образом пленки с толщиной $N = 3$, $N = 5$ демонстрируют критическое поведение, характерное для квазидвумерных систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В критическом поведении тонких гейзенберговских пленках проявляются эффекты старения. На это указывает временное поведение автокорреляционной функции. С увеличением времени ожидания t_w происходит замедление процессов релаксации в системах. Выполнена оценка времени корреляции. Увеличение возраста системы t_w приводит к увеличению значения τ_{cor} . Величина времени корреляции τ_{cor} демонстрирует наличие эффектов старения в тонких гейзенберговских пленках.

При уменьшении размеров магнитных систем происходит усилением флуктуаций спиновой плотности и проявляются эффектов критического замедления. Таким образом эффекты старения проявляются в неравновесном поведении низко-размерных магнитных систем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (договор 0741-2020-0002) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект № МД-2229.2020.2). Вычислительные исследования поддержаны за счет ресурсов, предоставленных Центром коллективного обслуживания “ЦОД ДВО РАН” (Хабаровск) [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Véléz S., Golovach V.N., Gomez-Perez J.M. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. Art. No. 180401(R).
2. Tang M., Zhao B., Zhu W. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. No. 5. P. 5090.
3. Zanjani S.M., Onbaşlı M.C. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 499. Art. No. 166108.
4. Arceri F., Landes F.P., Berthier L., Biroli G. Encyclopedia of complexity and systems science. Springer, 2021. P. 1.
5. Baity-Jesi M., Calore E., Cruz A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. Art. No. 267203.
6. Bag P., Baral P.R., Nath R. // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. Art. No. 144436.
7. Прудников В.В., Прудников П.В., Поспелов Е.А., Мальяренко П.Н. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. № 9. С. 595; Prudnikov V.V., Prudnikov P.V., Pospelov E.A., Malyarenko P.N. // JETP Lett. 2018. V. 107. No. 9. P. 569.
8. Прудников П.В., Прудников В.В., Медведева М.А. // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 100. № 7. С. 501; Prudnikov P.V., Prudnikov V.V., Medvedeva M.A. // JETP Lett. 2014. V. 100. No. 7. P. 446.
9. Prudnikov P.V., Menshikova M.A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 387. P. 77.
10. Medvedeva M.A., Prudnikov P.V. // J. Phys. Conf. Ser. 2014. V. 510. Art. No. 012024.
11. Prudnikov P.V., Prudnikov V.V., Krinitsyn A.S. et al. // Phys. Rev. E. 2010. V. 81. Art. No. 011130.
12. Bhatt R.N., Young A.P. // Europhys. Lett. 1992. V. 20. No. 1. P. 59.
13. Sorokin A.A., Makogonov S.V., Korolev S.P. // Sci. Tech. Inf. Process. 2017. V. 44. No. 4. P. 302.

Aging effects in critical behavior of Heisenberg anisotropic ultrathin films

M. A. Shlyakhtich^{a, b, *}, P. V. Prudnikov^b

^a Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^b Dostoevsky Omsk State University, Omsk, 644077 Russia

*e-mail: mshlyakhtich@sfu-kras.ru

We present the results of Monte-Carlo studies of the non-equilibrium properties of ferromagnetic Heisenberg films. Aging effects were observed in non-equilibrium critical behavior. The calculations were carried out for both high-temperature and low-temperature initial states. The characteristic correlation time, which diverges at the transition temperature in the thermodynamic limit, was obtained as a function of system size and waiting time.

УДК 537.622.4

ФЕРРОМАГНЕТИЗМ И ДВЕ МАГНИТНЫЕ ФАЗЫ В РУТИЛЕ (TiO_2), ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ КОБАЛЬТА: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ОРИЕНТАЦИИ РУТИЛА

© 2023 г. Е. М. Бегишев^{1, *}, И. Р. Вахитов^{1, 2}, Н. М. Лядов¹, В. И. Нуждин¹, В. Ф. Валеев¹,
В. В. Базаров¹, Д. М. Кузина², Р. И. Хайбуллин¹

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского — обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

*E-mail: begishev.evg@gmail.com

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 26.12.2022 г.

Высокодозная имплантация ионов Co^+ в структуру рутила (TiO_2) индуцирует в нем ферромагнетизм и формирование двух магнитных фаз: наночастиц металлического кобальта и твердого раствора двухвалентных ионов кобальта. Показано влияние температуры и ориентации подложки TiO_2 во время ионного облучения, а также последующего термического отжига (на воздухе или в вакууме) на проявление ферромагнетизма и магнитный фазовый состав рутила.

DOI: 10.31857/S036767652270082X, EDN: NKLYLK

ВВЕДЕНИЕ

Стехиометрический, чистый диоксид титана (TiO_2) со структурой рутила является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 3 эВ и диамагнетиком [1]. Отклонение от стехиометрии по кислороду приводит к тому, что рутил начинает проявлять слабые парамагнитные свойства и становится полупроводником n -типа. В пионерской работе [2] было показано, что легирование данного материала примесью 3d магнитных элементов приводит к возникновению ферромагнетизма при комнатной температуре. По этой причине магниторазбавленный оксидный полупроводник на основе диоксида титана (TiO_2) имеет перспективу применения в области полупроводниковой спинтроники и энергонезависимой памяти [2, 3].

Ранее в наших работах [4–9] было показано, что имплантация ионов кобальта с высокой дозой (с высокой концентрацией) в монокристаллические пластинки рутила (TiO_2) при комнатной температуре облучаемой мишени индуцирует в рутиле сильный анизотропный ферромагнитный отклик. Имплантированная примесь кобальта была найдена в двух различных фазовых состояниях: либо в форме металлических наночастиц кобальта, которые были ориентированы вдоль

определенных осей в кристалле TiO_2 , либо в двухвалентном ионном состоянии в виде твердого раствора замещения “домашних” катионов Ti^{4+} . При этом на термомагнитных кривых [6, 7] четко наблюдались два магнитных перехода при температурах около 700 и 850 К, подтверждающих двухфазную природу ферромагнетизма в имплантированном кобальтом рутиле. Схожие результаты по структурным и магнитным свойствам монокристаллов рутила, имплантированных ионами кобальта с высокими дозами, были получены в работах [10–13].

Однако, вплоть до настоящего времени, магнитные параметры этих двух магнитных фаз (их намагниченность, симметрия магнитного отклика, коэрцитивность) не были изучены в деталях. По этой причине в данной работе была проведена серия экспериментов по имплантации примеси кобальта в монокристаллические пластинки рутила при различной температуре облучения (выше и ниже соответствующих температур магнитных переходов), а также эксперименты по термическому отжигу имплантированных рутилов в окислительной (на воздухе) или в восстановительной (в вакууме) средах, с целью получения образцов, в которых одна магнитная фаза доминировала бы над другой, и проведены детальные исследования их магнитных свойств.

Таблица 1. Параметры петель магнитного гистерезиса и значения температур магнитных переходов для пластинок рутила, имплантированных ионами кобальта при различной температуре и ориентации подложки во время имплантации. Здесь: M_s — намагниченность насыщения, M_{r1} (M_{r2}) и B_{c1} (B_{c2}) — остаточная намагниченность и коэрцитивное поле, измеренные в плоскости образца параллельно оси легкого (тяжелого) намагничивания, соответственно; T_{c1} и T_{c2} — температуры первого и второго магнитных переходов

Номер образца	Ориентация плоскости пластинок TiO ₂	Температура имплантации, К	M_s , $\mu_B/\text{ат. Co}$	M_{r1}/M_s (M_{r2}/M_s), отн. ед.	B_{c1} (B_{c2}), мТл	T_{c1} (T_{c2}), К
CoTO-1	(100)	300	1.4	0.45 (0.01)	85 (3)	720 (850)
CoTO-2	(001)	300	1.2	0.41 (0.35)	34 (31)	710 (820)
CoTO-3	(100)	570	1.1	0.64 (0.06)	136 (17)	690 (850)
CoTO-4	(001)	570	1.2	0.73 (0.62)	69 (57)	750 (—)
CoTO-5	(100)	720	1.2	0.66 (0.19)	106 (43)	720 (820)
CoTO-6	(001)	720	1.1	0.89 (0.65)	56 (47)	720 (820)
CoTO-7	(100)	900	1.1	0.54 (0.18)	58 (19)	700 (820)
CoTO-8	(001)	900	1.0	0.61 (0.60)	44 (44)	700 (830)

ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Восемь экспериментальных образцов рутила с имплантированной примесью кобальта, ниже обозначенных как CoTO-1, CoTO-2....CoTO-8, были получены путем имплантации 40 кэВ ионов Co^+ в (100)-ориентированные (нечетные номера) или в (001)-ориентированные (четные номера образцов) пластинки TiO₂ при четырех различных температурах облучаемой подложки рутила ($T_{\text{имп}}$): 300 К (комнатная температура), 570, 720 или 900 К, соответственно. Ориентация облучаемой поверхности пластинок TiO₂ и температура имплантации для каждого образца приведены в табл. 1. Имплантация проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 в остаточном вакууме $\sim 10^{-5}$ Торр при плотности ионного тока 8 мкА/см² и с дозой имплантации равной для всех образцов $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Стационарный пост-имплантационный отжиг образцов проводился сначала в атмосфере воздуха в течение 30 мин с нарастанием температуры отжига ($T_{\text{отж}}$) пошагово от 420 к 570 и 720, вплоть до 870 К. Затем образцы были отожжены в условиях высокого вакуума при $T_{\text{отж}} = 870$ К (90 мин).

Магнитные свойства были изучены методами вибрационной магнитометрии и дифференциального термомагнитного анализа (ДТМА). При этом полевые зависимости наведенного магнитного момента регистрировались при комнатной температуре после каждой процедуры отжига с разверткой магнитного поля до 500 мТл и при различной ориентации сканирующего магнитного поля по отношению к кристаллографическим осям пластинок TiO₂. Диамагнитный вклад от необлученной подложки рутила был вычтен из данных магнитных измерений, а регистрируемый магнитный момент приведен к числу атомов ко-

бальта в модифицированном слое. Термомагнитные кривые записывались в интервале температур 300–1100 К в атмосфере воздуха со скоростью нагрева образцов 100 К/мин в постоянном магнитном поле 500 мТл. В дополнение к магнитным измерениям были проведены исследования морфологии поверхности и элементного состава образцов, а также валентного состояния примеси кобальта методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Анализ элементного состава имплантированных образцов рутила показал наличие в них только структурообразующих элементов: титана и кислорода, а также примеси кобальта со средней концентрацией в имплантированном поверхностном слое (толщиной ~ 50 нм) на уровне 12–15 ат. %. Однако замечено, что концентрация кислорода в имплантированных образцах понижена на 6–8 ат. % по сравнению с концентрацией в исходных пластинках рутила.

Все пластинки TiO₂ после имплантации в их структуру примеси кобальта проявляют сильный ферромагнитный отклик при комнатной температуре. На рис. 1, в качестве примера, приведены петли магнитного гистерезиса для образцов, имплантированных кобальтом при двух предельных температурах имплантации: при комнатной (300 К) и максимальной высокой (900 К). Как хорошо видно из рис. 1а, при комнатной температуре имплантации наблюдается двухкомпонентная петля гистерезиса, которая связана с различными вкладами в ферромагнетизм двух магнитных фаз в рутиле. Магнитные параметры петель магнитного гистерезиса (намагниченность, квадратность, ко-

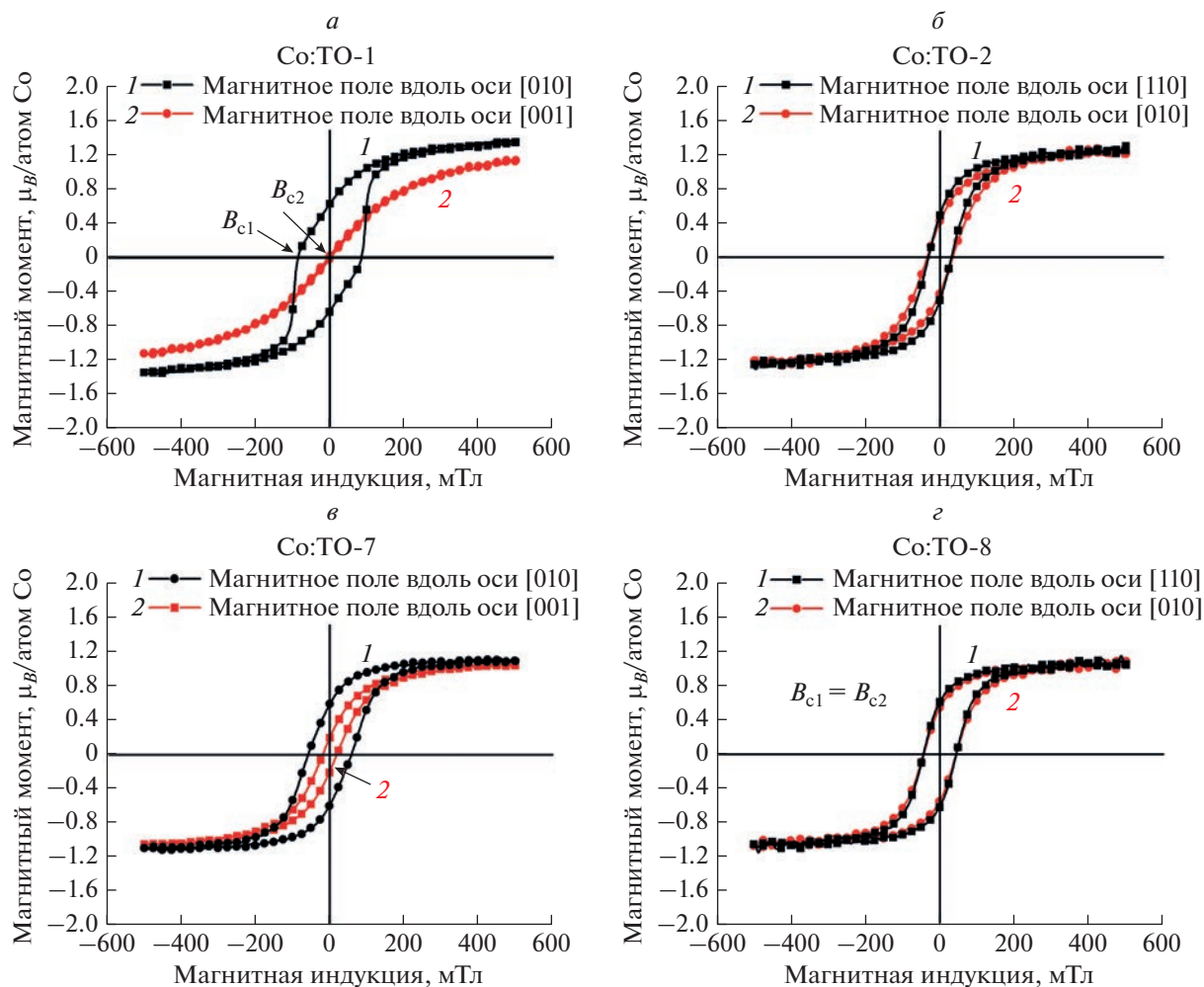


Рис. 1. Петли магнитного гистерезиса при различных направлениях сканирования магнитным полем в плоскости образцов рутила, имплантированных ионами кобальта при комнатной (*а* и *б*) или повышенной температуре подложки 900 К (*в* и *г*). Образцы Co:TO-1 и Co:TO-7 имеют (100) кристаллографическую ориентацию имплантированной поверхности, а образцы Co:TO-2 и Co:TO-8 – (001) ориентацию, соответственно.

эрцитивное поле) для всех исследованных в данной работе образцов представлены в табл. 1. Как видно из анализа данных таблицы, намагниченность насыщения с ростом температуры имплантации монотонно уменьшается с 1.4 до 1.1 $\mu_B/\text{атом Co}$ для (100)-пластинок TiO_2 , и с 1.2 до 1.0 $\mu_B/\text{атом Co}$ для (001)-пластинок. При этом для заданной температуры имплантации намагниченность насыщения, в целом, всегда выше в нечетных по номеру образцах, чем в четных образцах.

Измерение магнитных характеристик (остаточной намагниченности и коэрцитивной силы) при различных направлениях внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей рутила показало, что образцы с ориентацией (100) (нечетные номера образцов) имеют двукратную in-plane симметрию ферромагнитного отклика, а пластинки с ориентацией (001) – четырехкратную in-plane симметрию. Последнее свя-

зано с эквивалентностью кристаллографических осей [100] и [010] рутила. Однако имплантация в (001)-ориентированную пластинку рутила при максимальной температуре 900 К привела к возникновению изотропного в плоскости (001)-пластинки TiO_2 ферромагнетизма. Также во всех исследуемых образцах наблюдается сильная out-of-plane анизотропия формы “легкая” плоскость, типичная для тонких магнитных пленок (не показано).

Термомангнитные кривые для пластинок рутила, имплантированных кобальтом при комнатной (300 К) и максимально возможной (900 К) температурах подложки, показаны на рис. 2. Почти во всех имплантированных кобальтом пластинках рутила наблюдается два магнитных перехода (T_{c1} и T_{c2}) в температурном диапазоне для $T_{c1} = 690\text{--}730$ К и для $T_{c2} = 800\text{--}850$ К, соответственно. Этот факт указывает на двухфазную природу

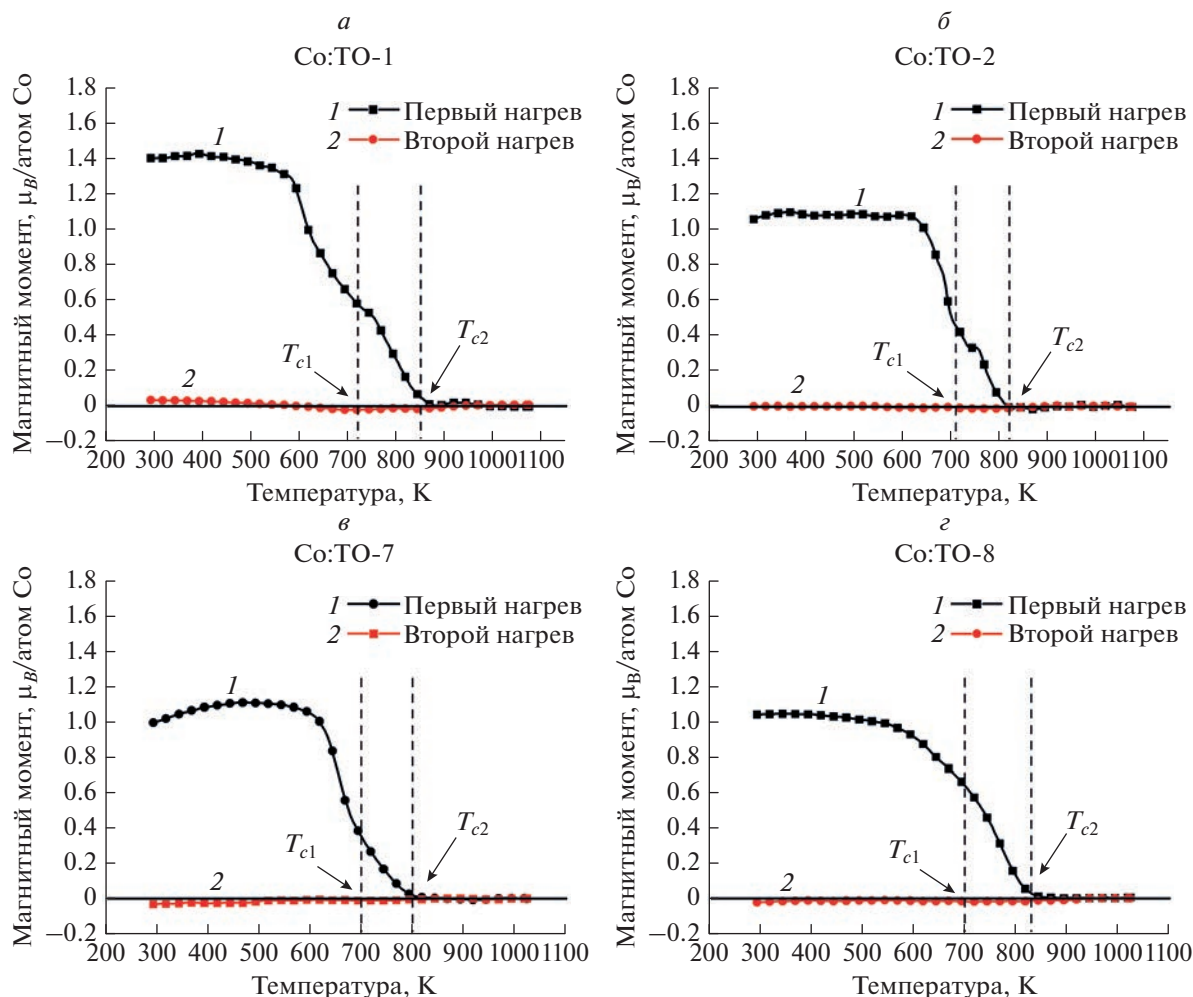


Рис. 2. Термомагнитные кривые для различных образцов рутила с имплантированной примесью кобальта: Co:TO-1 (а), Co:TO-2 (б), Co:TO-7 (в), Co:TO-8 (г).

наблюдаемого ферромагнетизма. Экспериментальные значения T_{c1} и T_{c2} для всех образцов приведены в табл. 1. Важно отметить, что после первого нагрева образцов на воздухе в процессе ДТМА измерений ферромагнетизм в образцах полностью исчезает и не восстанавливается при снижении температуры до комнатной. В термомагнитных кривых при повторном нагреве намагниченность равна нулю (см. кривые 2 на рис. 2).

Пошаговый стационарный отжиг образцов в атмосфере воздуха также приводит к постепенному подавлению ферромагнетизма. Результаты магнитных исследований после каждой процедуры отжига, на примере образца CoTO-1, приведены на рис. 3. Как видно, отжиг при температуре 420 K не приводит ни к каким изменениям в магнитных свойствах. Наведенный в рутиле имплантацией кобальта ферромагнетизм стабилен до этой температуры. Однако, дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к монотонно-

му уменьшению намагниченности (рис. 3а) и магнитной кристаллографической анизотропии в плоскости образцов (рис. 3б и 3в). Ферромагнетизм в рутиле практически полностью исчезает после отжига образцов на воздухе при температуре 870 K. Стоит отметить, что ферромагнитный отклик остается анизотропным в плоскости образца даже после отжига при температурах 720 K и 870 K, т.е. близких и даже существенно выше точки первого магнитного перехода T_{c1} на термомагнитных кривых. Из этого можно сделать вывод, что высокотемпературная магнитная фаза с температурой перехода $T_{c2} \sim 820\text{--}870$ K проявляет анизотропные ферромагнитные свойства.

Последующий отжиг образцов с подавленным ферромагнетизмом в условиях вакуума приводит к частичному восстановлению ферромагнитного отклика. Результаты магнитных исследований образца CoTO-1 после повторного вакуумного отжига показаны на рис. 3г, 3д и 3е. Наблюдается

Отжиг на воздухе образцов Co:TO-1 и Co:TO-2

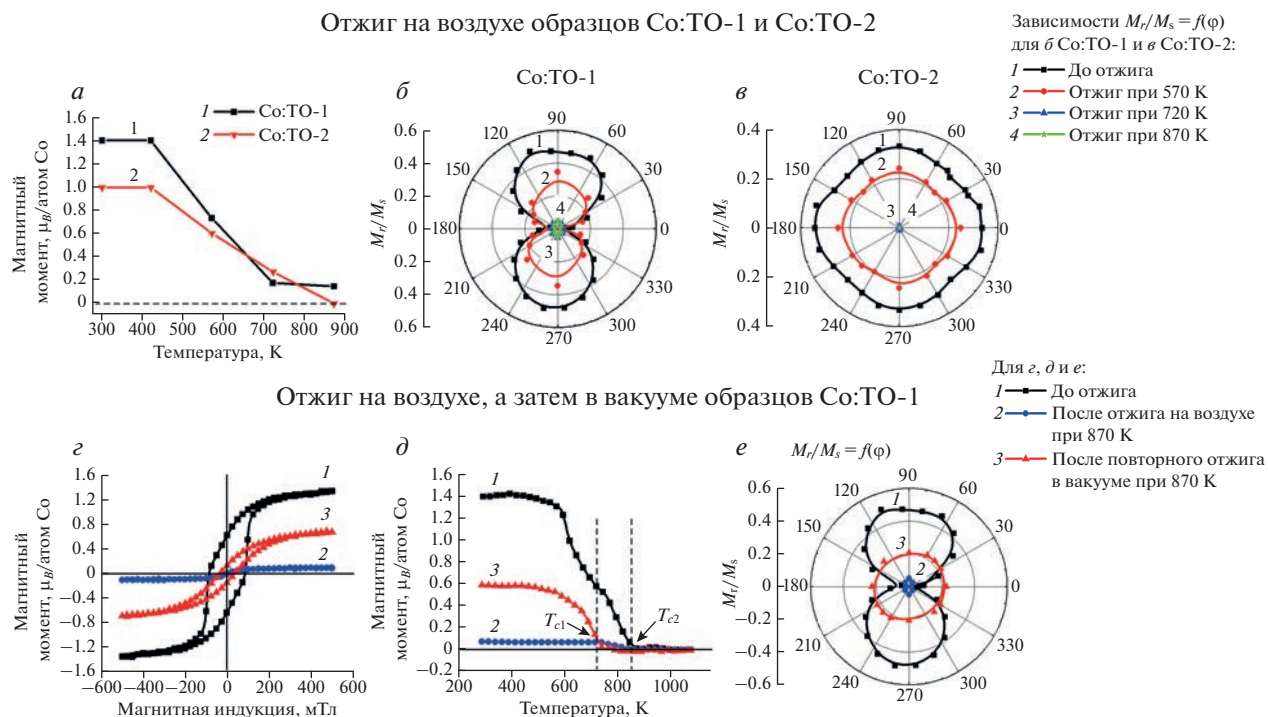


Рис. 3. Влияние температуры и среды отжига на магнитные свойства образцов Co:TO-1 и Co:TO-2. Здесь: зависимость величины приведенного магнитного момента (намагниченности насыщения) образцов от температуры отжига на воздухе (а); — азимутальные угловые зависимости отношения остаточной намагниченности (M_r) к намагниченности насыщения (M_s), показывающие симметрию магнитного отклика в плоскости образцов (б) и (в); — кривые магнитного гистерезиса, термомагнитные кривые и угловая зависимость отношения M_r/M_s , соответственно, для образца Co:TO-1 как до отжига (кривые 1), так и после высокотемпературного отжига при температуре 870 К сначала в атмосфере воздуха (кривые 2) и затем в высоком вакууме (кривые 3) (з), (д) и (е).

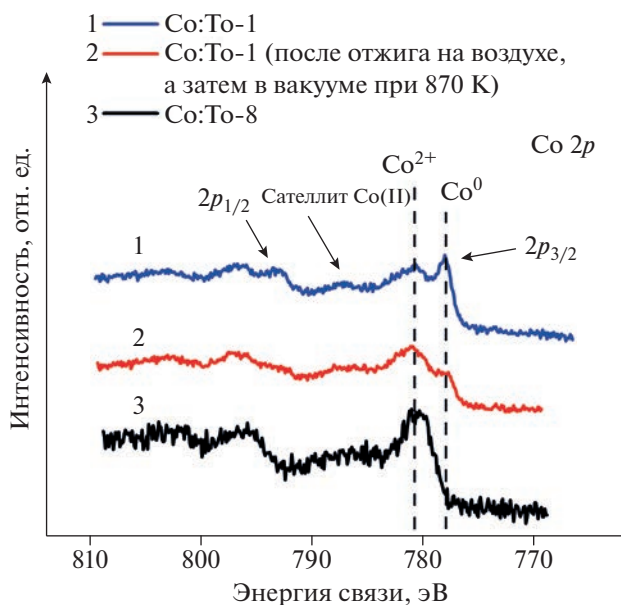


Рис. 4. Спектры РФЭС высокого разрешения для энергетической области Co 2p для различных образцов рутила с имплантированной примесью кобальта: Co:TO-1 (1); Co:TO-1 (2) после отжига на воздухе, а затем повторного отжига в вакууме при температуре 870 К; Co:TO-8 (3).

однокомпонентная петля гистерезиса (кривая 3 на рис. 3з) с намагниченностью насыщения $0.6 \mu_B/\text{атом Co}$ и коэрцитивной силой в диапазоне 40–50 мТл. Из угловой зависимости остаточной намагниченности (рис. 3е) видно, что восстанавливается ферромагнетизм, изотропный в плоскости пластинок рутила. Последующий термомагнитный анализ (кривая 3 на рис. 3д) показал, что образцы после вакуумного отжига имеют всего один магнитный переход при температуре 750 К. Из этого следует вывод, что низкотемпературная магнитная фаза с T_{c1} является изотропной по своей природе.

Дополнительные исследования методом СЭМ показали, что концентрация кобальта в поверхностном слое монотонно снижается после процедур отжига. Это свидетельствует о диффузии примеси вглубь пластины, что подтверждается элементарным анализом поперечных срезов образцов. Исследования образцов методом РФЭС (см. рис. 4) показали, что кобальт в пластинках рутила, имплантированных при комнатной температуре (300 К), находится как в металлическом, так и в двухвалентном ионном состоянии (спектр 1 на рис. 4). Напротив, в случае имплантации при высокой температуре подложки 900 К или после проце-

дуры высокотемпературного отжига образцов сначала на воздухе, а затем в условиях вакуума в образцах доминирует фаза, содержащая двухвалентные ионы кобальта (см. спектры 2 и 3 на рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мы предполагаем, что наличие высокотемпературной магнитной фазы в имплантированном кобальтом рутиле обусловлено эндотаксиальным ростом наночастиц металлического кобальта в кристаллической матрице TiO_2 во время имплантации. Это предположение может объяснить высокие значения магнитной кристаллографической анизотропии и коэрцитивного поля, более 70 мТл для (100)-ориентированных пластинок рутила, имплантированных при комнатной 300 К или повышенной температуре подложки 570 К. Об ориентированном росте наночастиц кобальта в имплантированных кристаллах рутила уже сообщалось в работах [11–13]. Этот факт может объяснить анизотропные свойства данной магнитной фазы. Напротив, низкотемпературная фаза, как мы впервые показали в данной работе, проявляется чисто изотропный в плоскости пластинок рутила ферромагнетизм. Мы предполагаем, что эта фаза вызвана формированием твердого раствора замещения катионов Ti^{4+} ионами двухвалентного кобальта Co^{2+} . Дальний магнитный порядок в такой системе, возникает за счет непрямого обмена ионов Co^{2+} через кислородные вакансии [14]. Более того, о спиновой поляризации кислородной подрешетки рутила с имплантированной примесью кобальта уже сообщалось в работе [15].

За счет хорошей диффузии примеси во время высокотемпературной имплантации или высокотемпературного отжига низкотемпературная фаза твердого раствора начинает доминировать над фазой металлических наночастиц, вследствие чего магнитная анизотропия уменьшается или исчезает, образцы имеют намагниченность насыщения, близкую к $1 \mu_B/\text{атом Co}$ (типичную для ионов Co^{2+} в низкоспиновом состоянии), и коэрцитивную силу порядка 40–50 мТл. Стоит отметить, что диффузия примеси ярко выражена вдоль оси [001] рутила из-за наличия структурных каналов вдоль данного направления [16], вследствие чего пластинки с ориентацией (001) имеют меньшую намагниченность насыщения и коэрцитивные поля по сравнению с пластинками с ориентацией (100).

Подавление ферромагнетизма во время высокотемпературного отжига в атмосфере воздуха может быть объяснено химической реакцией окисления. В случае низкотемпературной магнитной фазы ($T_{c1} \sim 700 \text{ K}$) кислород диффундирует из атмосферы или из глубины материала в область с нарушенной стехиометрией и заполняет

кислородные вакансии, вследствие чего нарушается дальний магнитный порядок в твердом растворе ионов Co^{2+} . В случае высокотемпературной магнитной фазы ($T_{c2} \sim 850 \text{ K}$) происходит окисление металлических наночастиц кобальта и образование наночастиц CoO , которые имеют антиферромагнитное упорядочение [17]. Во время высокотемпературного отжига в вакууме кислород выходит из матрицы рутила, вследствие чего восстанавливается изотропная низкотемпературная магнитная фаза твердого раствора ионов Co^{2+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам представленных структурных и магнитных исследований можно заключить, что путем изменения температуры и выбором ориентации монокристаллических пластинок рутила во время имплантации ионов кобальта, а также проведением последующего отжига в атмосфере воздуха или в условиях вакуума можно изменять магнитный фазовый состав и, соответственно, магнитные параметры образцов рутила с имплантированной примесью кобальта. Было установлено, что высокотемпературная магнитная фаза, которая обусловлена ориентированным ростом металлических наночастиц кобальта в матрице рутила, проявляет анизотропный ферромагнитный отклик с большими коэрцитивными полями ($>70 \text{ мТл}$). Напротив, низкотемпературная магнитная фаза, связанная с твердым раствором замещения катионов Ti^{4+} парамагнитными ионами Co^{2+} , проявляет изотропный ферромагнитный отклик с коэрцитивными полями 40–50 мТл.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00712).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Diebold U. // Surf. Sci. Reports. 2003. V. 48. P. 53.
2. Matsumoto Y., Murakami M., Shono T. et al. // Science. 2001. V. 291. P. 854.
3. Gale E. // Semicond. Sci. Technol. 2014. V. 29. No. 10. Art. No. 104004.
4. Khaibullin R.I., Tagirov L.R., Rameev B.Z. et al. // J. Phys. Cond. Matter. 2004. V. 16. P. L443.
5. Akdogan N., Rameev B.Z., Khaibullin R.I. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 300. P. e4.
6. Khaibullin R.I., Ibragimov Sh.Z., Tagirov L.R. et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2007. V. 257. P. 369.
7. Хайбуллин Р.И., Тагиров Л.Р., Ибрагимов Ш.З. и др. // Уч. зап. КГУ. Сер. физ.-мат. науки. 2007. Т. 149. Кн. 3. С. 31.
8. Akdogan N., Nefedov A., Zabel H. et al. // J. Phys. D. 2009. V. 42. Art. No. 115005.
9. Ачкеев А.А., Хайбуллин Р.И., Тагиров Л.Р. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. № 3. С. 508; Achkeev A.A., Khaibul-

- lin R.I., Tagirov L.R. et al. // Phys. Solid State. 2011. V. 53. No. 3. P. 543.*
10. *Pinto J.V., Cruz M.M., da Silva R.C. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 294. No. 2. P. 73.*
11. *Wang C.M., Shutthanandan V., Thevuthasan S. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. Art. No. 073502.*
12. *Pinto J.V., Cruz M.M., da Silva R.C. et al. // Eur. Phys. J. B. 2007. V. 55. P. 253.*
13. *Zhou S., Potzger K., Talut G. et al. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. Art. No. 07D530.*
14. *Coey J.M.D., Venkatesan M., Fitzgerald C.B. // Nature Mater. 2005. V. 4. P. 173.*
15. *Nefedov A., Akdogan N., Zabel H. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. Art. No. 182509.*
16. *Grant F. // Rev. Mod. Phys. 1959. V. 31. No. 3. P. 646.*
17. *Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539; Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B. // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. No. 6. P. 489.*

Ferromagnetism and two magnetic phases in rutile (TiO₂) implanted with cobalt ions: effect of substrate temperature and orientation

**E. M. Begishev^{a,*}, I. R. Vakhitov^b, N. M. Lyadov^a, V. I. Nuzhdin^a, V. F. Valeev^a,
V. V. Bazarov^a, D. M. Kuzina^b, R. I. Khaibullin^a**

^a *Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences,
Kazan, 420029 Russia*

^b *Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*

^{*}*e-mail: begishev.evg@gmail.com*

Room-temperature ferromagnetism and two magnetic phases: cobalt metal nanoparticles and a solid solution of divalent cobalt ions have been observed in single-crystal rutile (TiO₂) implanted with cobalt ions to high dose level. Here we present the results of our structural and magnetic studies showing an influence both the temperature and the orientation of TiO₂ substrate during a cobalt ion implantation, as well the effect of post-implantation thermal annealing (in air or in vacuum) on ferromagnetism value and magnetic phase composition of Co-implanted rutile.