

Федеральное агентство научных организаций РФ  
Научный совет Российской академии наук  
по физике конденсированных сред

Институт физики им. Х.И. Амирханова  
Дагестанского научного центра РАН



Сборник трудов  
X Научно-практического семинара  
«Актуальные проблемы физики конденсированных сред»,  
посвященного 110-летию Х.И. Амирханова  
6-9 июня 2017 года

Махачкала 2017

К 110-летию со дня рождения,  
член-корреспондента АН СССР, академика АН Азербайджанской ССР  
Хабибулла Ибрагимовича Амирханова



Х.И. Амирханов (1907-1986 гг.)

Федеральное агентство научных организаций РФ  
Научный совет Российской академии наук  
по физике конденсированных сред

Институт физики им. Х.И. Амирханова  
Дагестанского научного центра РАН

«АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД».  
К 110-ЛЕТИЮ Х.И. АМИРХАНОВА

СБОРНИК ТРУДОВ  
X Научно-практического семинара  
6-9 июня 2017 года

Махачкала • 2017

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД.  
К 110-ЛЕТИЮ Х.И. АМИРХАНОВА

Сборник трудов X Научно-практического семинара  
6-9 июня 2017 года., Махачкала

В настоящий сборник включены материалы, представленные на X научно-практическом семинаре «Актуальные проблемы физики конденсированных сред», посвященного 110-летию Х.И. Амирханова.

Материалы воспроизведены с авторских оригиналов, в связи, с чем Оргкомитет семинара не несет ответственности за допущенные опечатки и стилистические погрешности.

© Институт физики Дагестанского научного центра РАН, 2017.

### **Председатель оргкомитета**

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения  
науки «Институт физики им. Х.И. Амирханова» Дагестанского  
научного центра РАН Чл. корр. РАН А.К. Муртазаев

### **Сопредседатели программного комитета**

Чл. корр. РАН В.В. Кведер – сопредседатель  
Чл. корр. РАН А.К. Муртазаев – сопредседатель

### **Программный комитет десятого научно-практического семинара «Актуальные проблемы физики конденсированных сред» и выездной сессии Научного Совета РАН по физике конденсированных сред**

Чл. корр. РАН В.В. Кведер – сопредседатель  
Чл. корр. РАН А.К. Муртазаев – сопредседатель  
Проф. д.ф.-м.н. В.Е. Антонов  
Проф. д.ф.-м.н. В.И. Бетехтин  
Проф. д.ф.-м.н. А.М. Глезер  
Проф. д.ф.-м.н. К.Н. Ельцов  
Чл. корр. РАН М.Ю. Каган  
Чл. корр. РАН М.И. Карпов  
Чл. корр. РАН М.В. Ковальчук  
Проф. д.т.н. Ю.К. Новоселов  
Акад. В.В. Осико  
Акад. А.С. Сигов  
Чл. корр. РАН В.Е. Щербинин

### **Организационный комитет десятого научно-практического семинара «Актуальные проблемы физики конденсированных сред» и выездной сессии Научного Совета РАН по физике конденсированных сред**

Чл. корр. РАН А.К. Муртазаев – председатель  
Проф., д. ф.-м. н. А.А. Левченко – зам. председателя  
К. ф.-м. н. И.Н. Чугуева – зам. председателя  
Проф., д. ф.-м. н. Б.Б. Страумал – учёный секретарь  
Внс, к.ф.-м.н. Бабаев А.Б. –чл. оргкомитета  
Снс, к.ф.-м.н. Бадиев М.К. - чл. оргкомитета

## Биография

**Амирханов Хабибулла Ибрагимович (1907-1986 гг.)** – руководитель Дагестанского филиала Академии наук СССР и основатель Института физики – родился 7 мая 1907 года.

Благодаря хорошей подготовке по математике и физике он без труда поступил и в 1930 году окончил Азербайджанский университет, с которым был связан еще долгие годы после завершения учебы и профессором которого он стал в 1946 году.

Ученый около восемнадцати лет с 1932 по 1950 годы проработал в Институте физики и математики Академии наук Азербайджанской Советской Социалистической Республики, из них шесть лет с 1944 года в должности директора. В 1937 г. защитил кандидатскую, а в 1942 г. докторскую диссертации. В 1949 г. Амирханов Х.И. был избран академиком АН Азербайджанской ССР.

В 1950 году по решению руководства Дагестана и Академии наук СССР Амирханов Хабибулла Ибрагимович был назначен председателем Президиума Дагестанского филиала АН СССР, который возглавлял до 1984 года.

В 1952 году при Президиуме ДагФАН СССР Амирханов Х.И. основал физическую лабораторию, затем преобразованную в отдел, позже выросший в полноценный Институт физики, которым он руководил до 1986 года. Его приезд в Махачкалу можно считать началом становления естественных наук в Дагестане. По инициативе ученого были созданы такие научные подразделения как Институт физики, Институт геологии, Институт проблем геотермии, отделы биологии и экономики.

В 1970 году Х.И. Амирханов был избран членом-корреспондентом АН СССР.

Научная деятельность Амирханова Х.И. отличается удивительной разносторонностью. Но приоритеты выдающийся ученый отдавал физике конденсированных сред, энергетике и геофизике. Под его руководством и при непосредственном участии были:

- исследованы гальваномагнитные и термомагнитные явления, квантовые осцилляции, расщепление нулевого уровня Ландау в полупроводниках;

- на базе изобретенных им уникальных приборов разработаны методы измерения теплоёмкости и теплопроводности жидкостей и газов при высоких температурах и давлениях;

- разработан калий-аргоновый метод определения абсолютного возраста минералов, который широко используется для разведки полезных ископаемых.

Х.И. Амирханов входил в состав нескольких научных советов АН СССР. Большое внимание он уделял воспитанию молодых ученых и специалистов. Под его руководством было подготовлено 7 докторских и 67 кандидатских диссертаций.

За свой вклад в развитие науки ученый был награжден орденами Ленина, Октябрьской Революции и «Знак Почета», тремя орденами Трудового Красного Знамени, многими медалями и грамотами. Он был удостоен почетных званий Заслуженный деятель науки РСФСР, Азербайджанской ССР и ДАССР, стал лауреатом Государственной премии Дагестана. Его не раз избирали в высшие органы законодательной власти страны и республики: депутатом [Верховного Совета СССР](#), РСФСР и ДАССР, заместителем Председателя Президиума Верховного Совета РСФСР и ДАССР, членом Дагестанского обкома КПСС.

Умер Хабибулла Ибрагимович 21.05.1986 года.

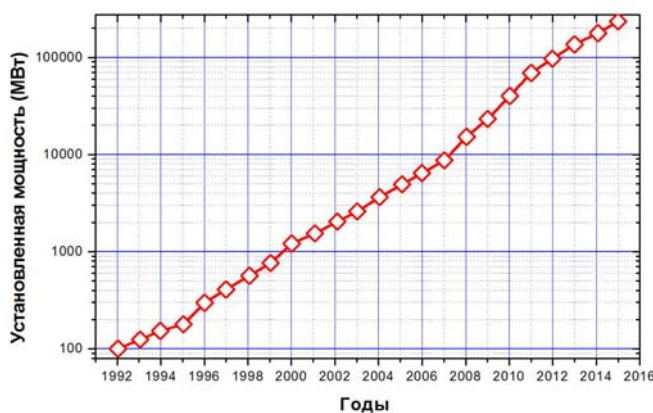
Как ученый и как человек Х.И. Амирханов пользовался огромным авторитетом. Во многом благодаря таланту Х.И. Амирханова как руководителя и организатора, Дагестанский филиал АН СССР стал крупнейшим академическим научным центром на юге России, а физическая наука получила особое развитие в Дагестане. В знак признания заслуг первого директора института Постановлением президиума Российской академии наук №111 от 15 мая 2007 года Институту физики Дагестанского научного центра РАН присвоено имя члена-корреспондента АН СССР Х.И. Амирханова.

# СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ИЗ МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ: ИНЖЕНЕРИЯ ДЕФЕКТОВ

В.В.Кведер

*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка,  
142432, Черноголовка, ул.Академика Осипьяна, 2  
kveder@issp.ac.ru*

Производство солнечных батарей растет экспоненциально удваиваясь каждые 2 года. В 2015г. мощность установленных солнечных модулей превысила 200 ГВт (см. Рис.1). Сейчас более 90% солнечных элементов изготавливаются из кремния, что обусловлено его большой распространенностью в природе, достаточно большим КПД кремниевых элементов (до 25%) и их длительным сроком службы (40 лет и более). Немаловажно и то, что кремний совершенно нетоксичен.



Основная задача исследований в области солнечной энергетики связана с необходимостью дальнейшего снижения стоимости солнечных модулей в пересчете на 1 Ватт их установленной мощности. Если в 1975г. стоимость солнечных модулей превышала \$100 за 1 Вт, то в 2015г. она составила \$0.6 за 1 Вт. Именно это обстоятельство и привело к стремительному росту их производства.

Однако, для того чтобы через 40-50 лет солнечная энергетика стала основным источником электричества для людей, требуются серьезные научные

исследования, направленные на дальнейшее снижение себестоимости солнечных модулей.

Для снижения себестоимости необходима разработка новых дешевых способов изготовления тонких кремниевых пластин и снижение требований к чистоте исходного сырья. Это возможно лишь при условии развития новых подходов к «инженерии дефектов», позволяющей изготавливать элементы с высоким КПД даже из дешевого и грязного поликристаллического кремния.

Как известно, для КПД солнечных элементов из кремния определяющим фактором является электрон-дырочная рекомбинация на глубоких дефектах с участием примесей переходных металлов. Задачей «инженерии дефектов» является снижение средней скорости электрон-дырочной рекомбинации путем изменения состояния этих примесей, их перераспределения в нужную сторону и «пассивации» в процессе изготовления солнечных элементов. Обсуждению различных методов «инженерии дефектов» в применении к мультикристаллическому кремнию, содержащему высокую плотность дислокаций и посвящен настоящий доклад.

Основные подходы «инженерии дефектов» используемые в настоящее время при производстве солнечных элементов – это фосфорное и алюминиевое гетерирование и водородная пассивация. При этом для оптимизации гетерирования и водородной пассивации и расчетах термических режимов как правило используются компьютерные симуляторы, созданные изначально для монокристаллического кремния и почти не учитывающие такие особенности мультикристаллического кремния, как наличие дислокаций и различного типа границ зерен.

Для дальнейшего развития инженерии дефектов требуются исследования свойств различных примесей на дислокациях, изучение взаимодействия примесей с дислокациями и границами зерен, влияния дислокаций и границ зерен на процессы диффузии и преципитации примесей. Важны также поиски способов собирания вредных примесей в небольшое число преципитатов и развитие способов пассивирования этих преципитатов для уменьшения электрон-дырочной рекомбинации на них.



# **Орбитальные упорядочения и повороты октаэдров как основа формирования высокотемпературной структуры перовскитов с ян – теллеровскими катионами**

Ивлиев М. П., Сахненко В. П.

НИИ физики, Южный федеральный университет,

344090, г. Ростов-на-Дону, пр-т Стачки 194

[ivlievmp@rambler.ru](mailto:ivlievmp@rambler.ru)

Орбитальные упорядочения в перовскитах, содержащих ян-теллеровские катионы  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  рассмотрены как ФП «порядок-беспорядок». Показано, что основной набор орбитальных упорядочений, наблюдаемых в флюороперовскитах и лантаноидных манганитах, может быть описан на основе трехминимумных многоподрешеточных моделей. Модели исследованы с учётом наблюдаемых в этих структурах ротационных фазовых переходов. На примере манганитов группы лантана проанализировано формирование конденсата параметров порядка. Показано, что появление ротационных упорядочений двух типов приводит к тому, что все подсистемы частиц кристалла оказываются в той или иной степени упорядочены. Катионы А смещаются из центра кубооктаэдрической полости, а в подсистеме деформированных октаэдров происходит упорядочение псевдособственного типа. Установлено, что фазовый переход, обусловленный собственно орбитальным упорядочением, является переходом во внешнем поле, в качестве которого выступают ротационные параметры порядка. При таком фазовом переходе меняется структурный мотив, но симметрия сохраняется. Определены условия, при которых орбитальный фазовый переход становится непрерывным.

## Введение

В кристаллах, содержащих катионы с орбитально-вырожденным основным состоянием – ян-теллеровские (ЯТ) катионы, в подавляющем большинстве случаев наблюдаются структурные фазовые переходы, обусловленные упорядочением катионных полиэдров, деформированных вследствие эффекта Яна-Теллера (орбитальным упорядочением). Возникшие упорядочения играют важную роль в формировании основных физических свойств кристалла. В частности, тип орбитального упорядочения во многом определяет структурный мотив, упругие свойства, электропроводность, а также магнитную структуру [1 – 4]. При этом ключевым является вопрос о том какая и как формируется структура кристалла при орбитальном упорядочении и как на этот процесс влияет наличие упорядочений другого типа. В качестве объекта исследования рассматриваем кристаллы кубического перовскита симметрии  $Rm\bar{3}m$ ,  $Z = 1$  с общей структурной формулой  $ABX_3$ , где  $B$  – ян-теллеровский катион. Поскольку в перовскитах наиболее распространёнными являются фазовые переходы (ФП), обусловленные смещениями анионов, которые можно трактовать как повороты октаэдров, то основное внимание помимо орбитальных ФП уделено таким ротационным (tilting) ФП [5].

### Орбитальные упорядочения в перовскитах

В перовскитах  $RbCuF_3$ ,  $KCuF_3$ ,  $KCrF_3$  [6-8],  $MnF_3$ ,  $LaMnO_3$  [9, 10] и др. катионы  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  расположены в центре анионных октаэдров. Их электронные конфигурации –  $d^4$  ( $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{3+} - t_{2g}^3 e_g^1$ ) и  $d^9$  ( $Cu^{2+} - t_{2g}^6 e_g^3$ ), при этом уровень  $e_g$  вырожден. Снятие вырождения осуществляется посредством деформации октаэдра (эффект Яна-Теллера). При растяжении октаэдра вдоль одной из осей  $C_4$ , например вдоль оси  $z$ , энергия орбитали  $d_z^2$  ( $d_{2z^2-x^2-y^2}$ ) уменьшается, а энергия орбитали  $d_{x^2-y^2}$  увеличивается. Это приводит к стабилизации орбитали  $d_z^2$ . (При сжатии будет стабилизироваться орбиталь  $d_{x^2-y^2}$ ) [2]. Для упомянутых ян-теллеровских катионов деформации

оказываются довольно значительны [11]. В перовскитах, с такими «сильно деформирующими» ЯТ катионами, основной структурный мотив формируется именно орбитальным упорядочением, несмотря на наличие или появление в ряде случаев упорядочений другого типа – ротационных, магнитных и т.п..

В кристаллах  $\text{RbCuF}_3$ ,  $\text{KCrF}_3$  наблюдается ФП первого рода из кубической (пространственная группа  $O_h^1$  ( $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ),  $Z = 1$ ) в тетрагональную антиферродисторсионно упорядоченную фазу (пр. гр.  $D_{4h}^{18}$  ( $\text{I4/mcm}$ ),  $Z = 4$ ) [6, 8]. Перовскит  $\text{KCuF}_3$  кристаллизуется в двух структурных модификациях. Это антиферродисторсионно упорядоченные тетрагональные фазы с симметрией  $D_{4h}^{18}$  и (реже)  $D_{4h}^5$  ( $\text{P4/mbm}$ ,  $Z = 2$ ) [7].

Экспериментальные исследования перовскитов свидетельствуют о том, что устойчивые искажения октаэдров с ЯТ катионами существуют при существенно более высоких температурах, чем температуры возникновения дальнего порядка [12 – 14]. Это позволяет рассмотреть соответствующие ФП как упорядочение в системе тетрагонально искажённых октаэдров, которые в симметричной фазе имеют три равноправных ориентации вдоль направлений  $[001]$  кубической решётки. При этом упорядочение трактуется как перераспределение вероятности ориентаций по трём кристаллографически эквивалентным позициям (КЭП) [2, 15, 16].

Наиболее распространённые упорядочения антиферродисторсионного типа в перовскитах описываются двумя ПП, один из которых двухкомпонентный ПП  $\tau$  преобразуется по неприводимому представлению (НП)  $R_3^+(\mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3))$  пространственной группы  $O_h^1(\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ,  $Z = 1$ ) [17], другой – трёхкомпонентный ПП  $\chi$  преобразуется по НП  $M_2^+(\mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2))$ , где  $\mathbf{b}_i$  – базисные векторы обратной решётки. Упорядочения ферродисторсионного типа характеризуются двухкомпонентным ПП  $\gamma$ , который преобразуется по НП  $\Gamma_3^+(\mathbf{k} = 0)$ .

Упорядочения с  $\mathbf{k} = 0$  и  $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  рассмотрены на основе трёхминимумной (3-мин.) двухподрешёточной модели [18], а упорядочения

с  $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  – на основе 3-мин. восьмиподрешёточной модели [19]. Статистико-термодинамические свойства этих моделей исследовались на основе приближения среднего поля.

Орбитально упорядоченные фазы с симметрией  $D_{4h}^1(P4/mmm, Z = 1)$ ,  $D_{4h}^{18}(I4/mcm, Z = 4)$  и  $D_{4h}^5(P4/mbm, Z = 2)$  описываются ПП  $(\gamma_1, 0)$ ,  $(0, \tau_2)$  и  $(0, 0, \chi_3)$ , соответственно. Упорядочения показаны на рис. 1.

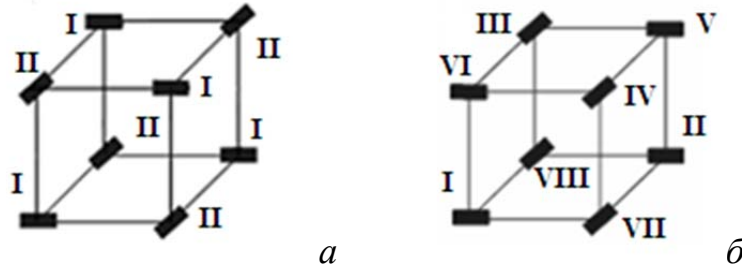


Рис. 1 Орбитальные упорядочения антиферродисторсионного типа  
 а) упорядочение характеризуется ПП  $(0, \tau_2)$ , его симметрия  $I4/mcm$   
 б) упорядочение характеризуется ПП  $(0, 0, \chi_3)$ , его симметрия  $P4/mbm$

Римскими цифрами обозначены номера подрешёток. Ось  $z$ , соответствующая цифре 3 направлена вверх.

Для анализа условий возникновения фаз антиферродисторсионного типа введём функции  $p_{jM}$  ( $j = 1, 2, 3; M = I, II$ ) для двухподрешёточной и  $n_{iL}$  ( $i = 1, 2, 3; L = I, \dots, VIII$ ) для восьмиподрешёточной моделей, характеризующие вероятности ориентации стабилизированной орбитали ЯТ катиона в подрешётке  $M$  ( $L$ ) вдоль направления  $j$  ( $i$ ), другими словами – вероятности заполнения  $j$  ( $i$ )-ой КЭП в подрешётке  $M$  ( $L$ ). Нумерация подрешёток дана римскими цифрами на рис. 1. Упорядочение, изображённое на рис. 1а, характеризуется критическим ПП  $\tau_2$  и сопутствующим (вторичным, несобственным) ПП  $\gamma_1$  ( $\gamma_1 \sim \tau_2^2$ ) и описывается следующим набором функций  $p_{jM}$  ( $0 \leq p_{jM} \leq 1$ )

$$p_{3,I} = p_{3,II}, p_{2,I} = p_{1,II}, p_{1,I} = p_{2,II}$$

$$p_{3,I} = \frac{1}{3}(1 + 2\gamma_1), p_{2,I} = \frac{1}{3}(1 - \gamma_1 + \tau_2), p_{1,I} = \frac{1}{3}(1 - \gamma_1 - \tau_2)$$

Упорядочение, изображённое на рис. 1б, характеризуется критическим ПП  $\chi_3$  и сопутствующим ПП  $\eta_1$  ( $\eta_1 \sim \chi_3^2$ ) и описывается следующим набором функций  $n_{iL}$  ( $0 \leq n_{iL} \leq 1$ )

$$n_{iI} = n_{iII} = n_{iV} = n_{iVI} \quad (i = 1, 2, 3), \quad n_{jIII} = n_{jIV} = n_{jVII} = n_{jVIII} \quad (j = 1, 2, 3), \quad (1)$$

$$n_{3I} = \frac{1}{3} (1 + 2\eta_1), \quad n_{2I} = \frac{1}{3} (1 - \eta_1 + \chi_3), \quad n_{1I} = \frac{1}{3} (1 - \eta_1 - \chi_3),$$

$$n_{3III} = \frac{1}{3} (1 + 2\eta_1), \quad n_{2III} = \frac{1}{3} (1 - \eta_1 - \chi_3), \quad n_{1III} = \frac{1}{3} (1 - \eta_1 + \chi_3),$$

где  $\gamma_1$  и  $\eta_1$  – компонента двухкомпонентного ПП, который преобразуется по неприводимому представлению  $\Gamma_3^+$  ( $\mathbf{k} = 0$ ). По трансформационным свойствам компоненты параметров порядка  $\gamma_1$  и  $\eta_1$  аналогичны  $U = 2u_{zz} - u_{yy} - u_{xx}$  ( $u_{ii}$  – компоненты тензора деформаций).

Из анализа статистико-термодинамических свойств 3-мин. двухподрешёточной модели [18] следует, что, конденсация ПП  $\tau_2$  описывается термодинамическим потенциалом (ТП), который имеет вид

$$F(\tau_2, \gamma_1) = A_0 \tau_2^2 + 3B_0 \gamma_1^2 + T \sum_{i=1}^3 p_{iI} \ln p_{iI}$$

$F(\tau_2, \gamma_1)$  это неравновесный ТП в приближении Горского-Брэгга-Вильямса [20, 21] в расчёте на одну частицу. Константы  $A_0$  и  $B_0$  характеризуют взаимодействие между упорядочивающимися частицами и выступают в качестве феноменологических параметров теории.

Из анализа ТП следует, что в области  $A_0 < B_0 < 0.5A_0 < 0$  при понижении температуры происходит ФП первого рода из симметричной в тетрагональную фазу симметрии  $I4/mcm$ , характеризуемую параметрами порядка  $(\gamma_1, \tau_2)$ , где  $\gamma_1 < 0$ . Условие  $\gamma_1 < 0$  означает, что  $c/a < 1$ , т.е. тетрагональная решётка окажется сжатой. Компоненты  $\gamma_1$  и  $U$  связаны билинейно, поэтому условие  $B_0 < 0$  означает, что в окрестности ФП будет иметь место более или менее заметное размягчение модуля  $c_{11} - c_{12}$ . Именно такая картина наблюдается в упорядоченных фазах кристаллов  $RbCuF_3$ ,  $KCrF_3$ .

### Фазовые переходы в манганитах группы лантана

Примером соединений, в которых имеются неустойчивости двух типов – орбитальная и ротационная, являются манганиты, в частности кубические манганиты группы лантана  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{La, Pr, Nd, ...}$ ) [22, 23]. Представления о том, как в этих соединениях возникает орбитальное упорядочение, выглядят весьма противоречиво. Так в ряде работ полагают, что орбитальный фазовый переход (ФП) – следствие коллективного эффекта Яна-Теллера [24]. В других работах упомянутый ФП трактуется как ориентационное упорядочение октаэдров  $\text{MnO}_6$ , деформированных вследствие эффекта Яна-Теллера (ЯТ) [13]. Необходимо отметить, что в подавляющем большинстве подобных интерпретаций наличие ротационных искажений структуры не учитывается.

Согласно результатам структурных исследований, в ромбической фазе при температурах, заметно превышающих температуру ЯТ перехода, наблюдаются слабо выраженные особенности структуры, которые интерпретируются либо, как наличие небольших локально упорядоченных блоков, состоящих из одного или нескольких деформированных октаэдров [25], либо, как «остаточное» упорядочение в подсистеме октаэдров [12, 26]. Так в [12] утверждается, что орбитальный дальний порядок существует даже в ромбоэдрической фазе. Кроме того не понятны причины, по которым при орбитальном ФП, который сопровождается изменением основного структурного мотива, симметрия фаз не меняется [9]. При этом в ряде соединений ( $\text{LaMnO}_3$ ) упомянутые изменения происходят «скачком», а в других ( $\text{PrMnO}_3$ ,  $\text{NdMnO}_3$ ) непрерывным образом [23, 24, 27]. Также возникает вопрос о роли ротационных упорядочений в реализации этих изменений. Для того, чтобы прояснить ситуацию и выяснить, как возникает орбитальное упорядочение и почему ЯТ переход является изосимметричным и проявляется по-разному, а также каковы причины появления упругих аномалий в окрестности ФП, в настоящей работе проанализировано формирование конденсата параметров порядка и исследованы особенности

изосимметричного ФП. Кроме того, исследовано влияние ротационных искажений структуры на эти процессы.

Вся совокупность ротационных искажений в перовскитах описывается двумя трехкомпонентными параметрами порядка (ПП) [5], один из которых –  $\psi$ , относится к трёхлучевой звезде вектора  $\mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$ , где  $\mathbf{b}_i$  – векторы обратной подрешетки, другой –  $\varphi$ , принадлежит однолучевой звезде вектора  $\mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ . Они преобразуются соответственно по неприводимым представлениям 3, 9 [28] и  $M_3^+$ ,  $R_4^+$  [17]. Компонента ПП  $\varphi_z$  описывает антифазные, а компонента ПП  $\psi_z$  синфазные повороты вокруг оси z.

В  $\text{LaMnO}_3$  наблюдаются следующие ротационно упорядоченные фазы: при  $T \geq 1010$  К устойчива ромбоэдрическая фаза R симметрии  $R\bar{3}c$ , характеризующаяся ПП  $\varphi\varphi\varphi$  ( $\bar{a}\bar{a}\bar{a}$  [29]), в интервале температур  $750\text{K} < T < 1010\text{K}$  устойчива ротационно искажённая орторомбическая фаза O с симметрией  $\text{Pbnm}$  ( $D_{2h}^{16}$ ,  $Z = 4$ ) ( $\varphi\varphi\psi$ )( $\bar{a}\bar{a}\bar{c}^+$ ). При  $T < 750$  К устойчива орторомбическая фаза O' с симметрией  $\text{Pbnm}$ , в которой наряду с ротационным упорядочением появляется и орбитальное, характеризующееся ПП  $\chi_3$ . Фазовый переход O – O' - переход первого рода. Трёхкомпонентный ПП  $\chi$  описывает орбитальное упорядочение антиферродисторсионного типа и преобразуется по неприводимому представлению  $M_2^+$  ( $\mathbf{k}=0,1/2,1/2$ ) [17].

Аналогичная последовательность упорядочений наблюдается и в других манганитах группы лантана. При уменьшении размера катиона  $R^{3+}$  добавляется ФП из кубической (фаза C,  $\text{Pm}\bar{3}m$  ( $Z = 1$ )) в фазу R. Температуры всех ФП существенно возрастают. Орбитальные ФП в  $\text{PrMnO}_3$  и  $\text{NdMnO}_3$  наблюдаются при температурах  $\sim 1050$  К и  $\sim 1143$  К, соответственно. Также у них меняется тип орбитального ФП, он становится непрерывным.

Здесь и далее «размеры» катиона  $A - R_{AO}$  оцениваются как среднее расстояние  $A - O$  в кубооктаэдрической полости, которое для лантаноидов  $< \sim 2.72 \text{ \AA}$  [30 - 32]. «Размеры» кубооктаэдрической полости оцениваются как  $\sqrt{2}R_{\text{MnO}}$ , где  $R_{\text{MnO}}$  – среднее расстояние  $\text{Mn}^{3+} - O$  в октаэдре, равное  $\sim 2.03 \text{ \AA}$ .

Сравнение размеров катионов между собой основано на сравнении их  $R_{AO}$  либо  $R_{BO}$ .

### Исследование ротационных фазовых переходов

Последовательность ротационно упорядоченных фазовых состояний (ФС)  $(000) \rightarrow (\varphi\varphi\varphi) \rightarrow (\varphi\varphi\psi)$  рассматривается на основе феноменологической теории [33]. Подобным образом анализировались ротационные ФП в перовскитах [5, 34 - 36]. Упрощая задачу, исследование проведем, игнорируя детали термодинамического поведения конкретных соединений, т.е. везде, где это возможно, будем полагать, что имеют место ФП второго рода либо «близкие» к ним переходы первого рода. Это даст возможность более чётко выделить основные факторы, ответственные за формирование той или иной последовательности ротационных упорядочений.

Простейший модельный термодинамический потенциал (ТП) для описания ротационных ФП, наблюдаемых в рассматриваемых манганитах, имеет вид

$$\begin{aligned}\Phi(\psi, \varphi) &= \Phi_M + \Phi_R + \Phi_{MR} \\ \Phi_M &= \alpha_{1M}G_{1M} + \alpha_{2M}G_{2M}^2 + \beta_{1M}G_{2M} + \dots \\ \Phi_R &= \alpha_{1R}G_{1R} + \alpha_{2R}G_{2R}^2 + \beta_{1R}G_{2R} + \omega_R G_{3R} + \sigma_R G_{1R}G_{2R} + \dots \\ \Phi_{MR} &= \gamma_1 G_{1M}G_{1R} + \gamma_2 \sum_{i \neq j \neq k} \psi_i^2 (\varphi_j^2 + \varphi_k^2) + \dots \\ G_{1M} &= \sum_{i=1}^3 \psi_i^2, \quad G_{2M} = \sum_{i \neq j} \psi_i^2 \psi_j^2, \quad G_{1R} = \sum_{i=1}^3 \varphi_i^2, \quad G_{2R} = \sum_{i \neq j} \varphi_i^2 \varphi_j^2, \quad G_{3R} = \varphi_1^2 \varphi_2^2 \varphi_3^2\end{aligned}$$

везде берется либо  $i < j$ ,  $i = 1, 2, j = 2, 3$ , либо  $i \neq j$ ,  $i \neq k$ ,  $j < k$ ,  $i = 1, 2, 3$ ,  $j = 1, 2$ ,  $k = 2, 3$ .

Поскольку сначала появляется ПП  $\varphi$ , а затем  $\psi$ , то  $\alpha_{1R} < \alpha_{1M}$ . Диаграммы фазовых состояний (ФС), описываемые ТП  $\Phi_R(\varphi)$  хорошо известны [35, 37]. Полагаем  $\alpha_{1R} < \sim \alpha_{1M}$ ,  $\beta_{1R} < 0$ ,  $\omega_R > 0$ ,  $\alpha_{2R} > 0$ ,  $3\alpha_{2R} + \beta_{1R} > 0$ . В этом случае при изменении знака  $\alpha_{1R}$  произойдёт ФП второго рода из кубической ( $\alpha_{1R} \geq 0$ ) в ромбоэдрическую фазу R ( $\alpha_{1R} < 0$ ). При дальнейшем понижении температуры  $\alpha_{1M}$  также меняет знак и при соответствующих условиях может появиться ПП  $\psi$ . В случае  $\beta_{1M} > 0$  возникает только одна компонента ПП  $\psi$ . Кроме того



полагаем  $\alpha_{2M} > 0$ ,  $\alpha_{1M} = \alpha_{1R} + \varepsilon$  ( $\varepsilon > \sim 0$  характеризует разность между  $\alpha_{1M}$  и  $\alpha_{1R}$ ). Диаграмма фазовых состояний (ФС) термодинамического потенциала  $\Phi(\psi, \varphi)$  (1) приведена на рис. 2.

Область устойчивости фазы R ( $\varphi\varphi\varphi$ ) определяется следующими соотношениями

$$\alpha_{1R}^{(1)} \leq \alpha_{1R} < 0, \quad \beta_{1R} \leq -\left(\sigma_R + \frac{\omega_R}{3}\right)\left(\frac{-\alpha_{1R}}{2\alpha_{2R}}\right), \quad \alpha_{1R}^{(1)} = \frac{2\alpha_{2R}\varepsilon}{\gamma_1 + \frac{2}{3}\gamma_2 - 2\alpha_{2R}}$$

Область устойчивости фазы O ( $\varphi\varphi\psi$ ) –

$$\alpha_{1R} \leq \alpha_{1R}^{(0)}, \quad \beta_{1R}^{(1)} \leq \beta_{1R} < \sim \beta_{1R}^{(2)}, \quad \alpha_{1R}^{(0)} = \frac{2\alpha_{2R}\varepsilon}{\gamma_1 + \gamma_2 - 2\alpha_{2R}} < 0, \quad \beta_{1R}^{(2)} = -\sigma_R\left(\frac{-\alpha_{1R}}{2\alpha_{2R}}\right)$$

$$\beta_{1R} \leq -\left(\sigma_R + \frac{\omega_R}{2}\right)\left(\frac{-\alpha_{1R}}{2\alpha_{2R}}\right) + \gamma_2 \frac{\psi_3^2}{\varphi^2}, \quad \psi_3^2 = \frac{1}{\alpha_{2M}} \left[ \frac{2\alpha_{2R} - (\gamma_1 + \gamma_2)}{2\alpha_{2R}} \right] (\alpha_{1R}^0 - \alpha_{1R}), \quad \varphi^2 = \left(\frac{-\alpha_{1R}}{4\alpha_{2R}}\right)$$

Фазы R и O имеют область сосуществования если  $\alpha_{1R}^{(1)} < \alpha_{1R}^{(0)}$  (рис. 2), неравенство выполняется при условии  $\gamma_2 < 0$ . В этом случае фазы R и O граничат по линии ФП первого рода и граница между фазами лежит в области их сосуществования. Ширина этой области определяется величиной  $|\gamma_2|$ .

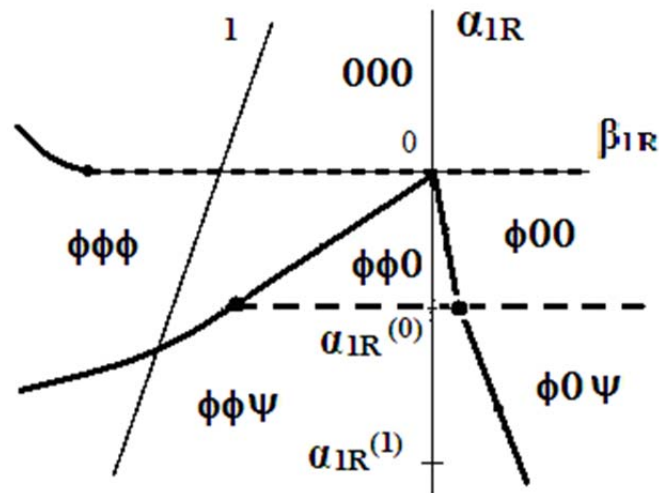


Рис. 2 Диаграмма ФС, описываемая ТП  $\Phi(\psi, \varphi)$  при  $\alpha_{1R} < \alpha_{1M}$ ,  $\omega_R > 0$ ,  $\alpha_{2R} > 0$ ,  $\sigma_R < 0$ . Здесь и далее сплошной обозначены линии ФП 1-го рода, штриховой – линии ФП 2-го рода, цифрой 1– термодинамический путь, на котором реализуется рассматриваемая последовательность ФС.

Наличие ротационной неустойчивости означает, что и  $\alpha_{IR} \rightarrow 0$  и  $\alpha_{IM} \rightarrow 0$ . В большинстве случаев  $\alpha_{IR} < \alpha_{IM}$ . При изменении знака  $\alpha_{IR}$  ( $\beta_{IR} < 0$ ) произойдет ФП из кубической в ромбоэдрическую фазу R. Вследствие конкуренции синфазных и антифазных поворотов коэффициент  $\gamma_1$ , характеризующий «прямое» взаимодействие ПП  $\varphi$  и  $\psi$  должен быть положительным. В случае  $\gamma_1 > 0$ ,  $\gamma_2 > 0$  либо  $\gamma_1 > |\gamma_2|$  наличие ПП  $\varphi$  блокирует появление ПП  $\psi$ . Именно такая картина наблюдается в кристаллах  $RAIO_3$  ( $R = La, Pr, Nd$ ) [30, 38]. В этих соединениях имеет место ФП из кубической в ромбоэдрическую фазу R. При дальнейшем понижении температуры ПП  $\psi$  не появляется. В тоже время в кристаллах  $R_1AlO_3$  ( $R_1 = Sm, Eu, Gd, Y$ ) помимо фазы R наблюдается и фаза O, возникающая вследствие конденсации ПП  $\psi$  [30, 38]. Основное отличие кристаллов первой группы от кристаллов второй группы в том, что во второй группе катионы A меньше чем в первой. Аналогичная картина наблюдается и в других группах соединений. В кристаллах  $LaGaO_3$  и  $LaCrO_3$  также реализуется последовательность ФП  $C \rightarrow R \rightarrow O$ . Т. о. относительно малый размер катионов A способствует появлению двух ротационных ФП, описываемых ПП  $\varphi$  и  $\psi$ . Однако сам по себе малый размер катиона A не является основанием для появления ПП  $\psi$ . Так в кристаллах  $ReO_3$ ,  $MF_3$  ( $M = Al, Ga, Ti, V, \dots$ ), в которых катионы A отсутствуют (т. е.  $R_A = 0$ ), наблюдается только одна ротационно упорядоченная фаза – фаза R [39].

Важнейшим условием замены ПП  $\varphi_3$  на ПП  $\psi_3$  является  $\gamma_2 < 0$ . Реализация этого условия может быть обусловлена следующим. Существует инвариант

$$\sum_{i,j=1}^3 \xi_i(k_j) \varphi_i \psi_j \quad (2)$$

Параметр порядка  $\xi$  описывает смещения катиона A из центра кубооктаэдрической полости, он преобразуется по неприводимому шестимерному представлению  $X_5^+$  [17], характеризуемому звездой векторов

$k_m = \frac{1}{2} b_m$  ( $m = 1, 2, 3$ ). Этот инвариант описывает взаимодействие ротационных ПП  $\varphi_i$  и  $\psi_j$  со смещениями катионов  $A$ . Вклад в ТП от такого взаимодействия имеет вид

$$W \sum_{i,j=1, i \neq j}^3 \xi_i^2(k_j) + w \sum_{i,j=1, i \neq j}^3 \xi_i(k_j) \varphi_i \psi_j$$

Минимизация и исключение ПП  $\xi$  даст стандартный отрицательный вклад в коэффициент при  $\varphi_i^2 \psi_j^2$  в ТП. Если  $\gamma_{20}$  коэффициент при  $\varphi_i^2 \psi_j^2$  без учёта взаимодействия с катионами  $A$ , то при учёте –

$$\gamma_2 = \gamma_{20} - \frac{w^2}{4W}$$

Вклад от косвенного, через подсистему катионов  $A$ , взаимодействия ротационных ПП будет тем больше, чем больше смещение катионов  $A$  из центра полости, т.е. фактически чем больше разница между  $\sqrt{2}R_{BO}$  и  $R_{AO}$ . Согласно данным по равновесным расстояниям АО и ВО [30 - 32] в  $RAIO_3$  ( $R = La, Pr, Nd$ ) эта разница отрицательна, т. е. связи АО сжаты, поэтому  $\gamma_1 > |\gamma_2|$ , соответственно появление ПП  $\psi$  заблокировано. В  $R_1AlO_3$  ( $R_1 = Sm, Eu, Gd, Y$ ),  $LaGaO_3$ ,  $LaCrO_3$ ,  $R_2MnO_3$  ( $R_2 = La, Pr, Nd$ ) разница положительна, поэтому связи АО растянуты, что создаёт более благоприятные условия для смещения катиона  $A$ , соответственно  $\gamma_2$  станет отрицательным и относительно большим по величине.

Т. о. основными кристаллохимическими факторами, определяющими появление фаз R и O являются склонность системы к образованию изогнутых связей  $B - O - B$ , а также заметное превышение «размеров» кубооктаэдрической полости над собственными «размерами» катиона  $A$ , что является необходимым условием реализации поворотов октаэдров и смещений катионов  $A$ . При понижении температуры сначала происходит конденсация ПП  $\varphi$ , всех трёх компонент антифазных поворотов, и появляется фаза R. Затем, вследствие взаимодействия смещений катиона  $A$  с синфазными поворотами (т.е. с ПП  $\psi$ ), которое возможно только при наличии ПП  $\varphi$ , происходит ФП первого рода из фазы R в ромбическую фазу O.

## Формирование конденсата параметров порядка

Наличие инвариантов (2) и

$$\chi_3\psi_3\varphi_1\varphi_2 + \chi_2\psi_2\varphi_3\varphi_1 + \chi_1\psi_1\varphi_2\varphi_3 \quad (3)$$

означает, что, в случае  $\varphi_1 = \varphi_2 \neq 0$  конденсация ПП  $\psi_3$  будет сопровождаться появлением ПП  $\xi_1(k_3) = \xi_2(k_3)$  и  $\chi_3$ . Параметр порядка  $\xi$ , описывающий смещения катионов  $A$  из центра кубооктаэдрической полости, возникает как псевдособственный вследствие билинейной связи  $\xi_i(k_j)$  и  $\psi_j$  при  $\varphi_i \neq 0$ . Он преобразуется по неприводимому шестимерному представлению  $X_5^+$  [17], характеризуемому звездой векторов  $\mathbf{k}_m = \frac{1}{2}\mathbf{b}_m$  ( $m = 1, 2, 3$ ). Появление  $\psi_z$  сопровождается смещением катионов  $A$  в плоскости  $x, y$ . При этом соседние цепочки катионов  $A$  вдоль оси  $b$  ( $x = y$  в кубической установке) смещаются в противоположных направлениях типа  $x = y$ . Однако, вследствие взаимодействия с локальными деформациями, создаваемыми поворотами октаэдров в центре кубооктаэдрической полости  $\sigma_{xy} \sim \varphi_x\varphi_y$ ,  $\sigma_{yy} - \sigma_{xx} \sim \psi_z$ , векторы смещений немного отступают от направлений типа (110) и (-1-10) в одну сторону, что немного нарушает равенство  $\xi_1 = \xi_2$ . Смещения катионов  $A$  в соседних по  $z$  плоскостях направлены в противоположные стороны.

Из (3) следует, что в случае  $\varphi_1 \neq 0$ ,  $\varphi_2 \neq 0$  параметры порядка  $\psi_3$  и  $\chi_3$  связаны билинейно. Поэтому ПП  $\chi_3$  также возникает как псевдособственный. Конденсат параметров порядка, характеризующий фазу  $O$  в лантаноидных манганитах, будет  $\varphi\varphi\psi_3\chi_3$  и  $0000\xi\xi$ . Т.о. при переходе из  $R$  фазы в фазу  $O$  все подсистемы частиц кристалла оказываются в той или иной мере упорядочены. Анионы – за счёт поворотов октаэдров, катионы  $A$  – за счёт смещений, ориентации деформированных октаэдров  $MnO_6$ , – за счёт поля деформаций, создаваемых определённой совокупностью поворотов октаэдров.

### Исследование орбитального упорядочения в манганитах

Наряду с ротационными ФП в манганитах, содержащих в узлах  $B$  янтеллеровские катионы  $Mn^{3+}$  наблюдается ФП, обусловленный орбитальным

упорядочением антиферродисторсионного типа (рис. 1б). Фазовый переход из фазы  $O$  в фазу  $O'$ , фактически оказывается переходом во внешнем поле, которое определяет конденсирующуюся компоненту ПП  $\chi$ . Роль внешнего поля выполняет произведение трёх компонент ротационных ПП  $\varphi\psi$ . Конденсат ПП в фазе  $O'$  такой же как в фазе  $O$  –  $\varphi\psi\chi_3$  и  $0000\xi\xi$ , поэтому обе фазы имеют одинаковую симметрию, т.е. изосимметричны. Разница в том, что в фазе  $O$  параметр  $\chi$  возникает как «псевдособственный», а в фазе  $O'$  – как «собственный» и существенно отличается по величине. Основное отличие фазы  $O'$  от фазы  $O$  в том, что в первой основной структурный мотив формируется именно орбитальным упорядочением (рис. 1б).

В фазе  $O$  решётка  $\text{LaMnO}_3$  очень близка к кубической [9]. Поэтому в качестве модельной системы рассматриваем кристалл, имеющий простую кубическую решётку, в узлах которой расположены ЯТ катионы. Как уже отмечалось, описание упорядочений, характеризуемых ПП  $\chi$  осуществляется на основе трёхминимумной восьмиподрешёточной модели [19].

Из анализа статистико-термодинамических свойств 3-мин. восьмиподрешёточной модели следует, что конденсация ПП  $\chi_3$  описывается термодинамическим потенциалом (ТП), который с учётом внешнего поля, созданного ротационными упорядочениями, имеет вид

$$F(\chi_3, \eta_1) = -E\chi_3 + A\chi_3^2 + 3B\eta_1^2 + T \sum_{i=1}^3 n_{iL} \ln n_{iL}$$

где  $n_{iL}$  даны в (1),  $E \sim \varphi^2\psi_3$  внешнее поле, действующее на ПП  $\chi_3$ . Константы  $A$  и  $B$  выступают в качестве феноменологических параметров теории. В  $F$  учитывается вклад только от орбитальных степеней свободы. Полагаем, что именно этот вклад будет основным при орбитальном ФП.

Упорядочения, описываемые ТП, который по виду совпадает с  $F(\chi_3, \eta_1, E = 0)$ , детально исследованы в [18]. В области  $A \leq B < 0.5A$ ,  $A < 0$ , ТП  $F(\chi_3, \eta_1, E = 0)$  описывает ФП первого рода из кубической в тетрагональную фазу ( $00\chi_3$ ) с симметрией  $P4/m\bar{b}m$  ( $Z = 2$ ) (рис. 1б).

В [12] зависимость от температуры ПП, аналогичного  $\chi_3$ , определена методом геометрического моделирования на основе данных по рассеянию высокого разрешения. Из результатов работы следует, что орбитальный дальний порядок в подсистеме октаэдров существует даже в ромбоэдрической фазе. С этим нельзя согласиться, т.к. антифазные повороты октаэдров вокруг оси третьего порядка и орбитальное упорядочение не совместимы по симметрии в рамках ромбоэдрической фазы. Поэтому результаты работы требуют некоторой коррекции. Поскольку слабый линейный рост орбитального ПП начинается от  $T \sim 1000$  К, то представляется разумным просто сдвинуть начало отсчёта ПП на то значение, которое наблюдается при 1000 К.

Также определённую информацию о температурной зависимости ПП можно получить из [26]. В работе показано, в области  $900 \div 1000$  К орбитальный ПП практически исчезает, но он хорошо виден при  $T < \sim 850$  К. Сопоставление результатов работ [12, 26] с учётом вышесказанного позволяет сделать вывод о том, что при понижении температуры в области  $750 < \sim T < \sim 1010$  К ПП  $\chi_3$  линейно увеличивается от значения близкого к нулю до величины  $\sim 0.1$  ( $\max \chi_3 \sim 1$ ). При ФП переходе первого рода ( $T \sim 750$  К) ПП «скачком» возрастает до величины  $\sim 0.55 \div 0.65$ .

Полагая  $E = -0.01A$ ,  $B = 0.82A$  находим, что при  $T_{tr} = -A/0.317$  термодинамические потенциалы фаз 1 и 2, характеризуемых  $\chi_{31} = 0.11$ ,  $\eta_{11} = -8.9 \cdot 10^{-3}$  и  $\chi_{32} = 0.665$ ,  $\eta_{12} = -0.18$  равны. Между ними происходит ФП первого рода, сопровождаемый «скачком» ПП  $\chi$  и  $\eta$ . Поскольку  $T_{tr} \sim 750$  К, то  $A \sim -238$  К. В отсутствие внешнего поля температура потери устойчивости симметричной фазы по ПП  $\chi_3$  равна  $T_c \sim 710$  К. Поскольку  $B = 0.82A < 0$ , то при понижении т-ры и приближении к ФП система «размягчается» по ПП  $\eta$  и могла бы потерять устойчивость по ПП  $\eta$  при  $\sim 590$  К. Параметры  $\eta_1$  и  $U$  связаны билинейно, поэтому модуль  $c_{11} - c_{12}$  при экстраполяции из фазы О также будет обращаться в нуль при  $\sim 590$  К. Вследствие такого

«размягчения» в окрестности ФП должны наблюдаться аномалии упругих свойств.

Соотношение между  $E$  и  $A$  выбрано с учётом того, что  $E/A \sim -\varphi^2\psi_3$ . В  $\text{LaMnO}_3$  углы поворотов октаэдров в фазе О  $\sim 12^\circ \div 14^\circ$  [9], поэтому  $\varphi^2\psi_3 \sim \sin^3(12^\circ \div 14^\circ) \sim 0.01$ . Особенностью ФП во внешнем поле является то, что при достаточно сильном внешнем поле ФП между изосимметричными фазами становится непрерывным. О том, что происходит «переход» можно будет судить только по нелинейному росту ПП  $\chi$  и связанных с ним физических характеристик, в частности параметров решётки. На качественном уровне изменение типа орбитального ФП можно проиллюстрировать следующим образом. В случае  $B = 0.82A$ , ФП становится непрерывным при  $E \geq -0.03A$ . Если  $E = -0.03A$ , то «переход» проявится при  $T_{\text{tr}} \sim 770$  К. При этом углы поворотов октаэдров в фазе О будут  $\sim 17 \div 18^\circ$ . Нечто подобное наблюдается в  $\text{PrMnO}_3$  и  $\text{NdMnO}_3$  [23, 24, 27]. Поскольку ионные радиусы катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  меньше ионного радиуса катиона  $\text{La}^{3+}$ , то углы поворотов октаэдров  $\text{MnO}_6$  в  $\text{PrMnO}_3$  и  $\text{NdMnO}_3$  будут больше. Соответственно возрастёт и внешнее поле. Вследствие этого ФП станет непрерывным.

То, что ПП  $\eta_1 < 0$  означает, что  $c/a < 1$ , т.е. решётка «сжата». В орбитально упорядоченных ромбических (Pbnm) фазах перовскитов имеет место соотношение  $c/\sqrt{2} < a < b$  [4, 9]. В ротационно упорядоченных фазах, подобных ромбической фазе  $\text{GdFeO}_3$ , соотношение между параметрами другое –  $a < c/\sqrt{2} < b$ . В фазе О кристалла  $\text{LaMnO}_3$  при  $T = 798\text{K}$  ( $T > T_{\text{JT}} = 750\text{K}$ ) наблюдается  $c/\sqrt{2} < a \approx b$  [9], причём разница между этими параметрами очень мала. Это свидетельствует о том, что малые деформации в фазе 1, обусловленные упорядочением октаэдров, фактически компенсируют деформации от ротационных искажений. В тоже время значительные деформации в фазе 2 определяют основной структурный мотив фазы О'. Тот факт, что на качественном (но не количественно) уровне соотношения между параметрами решётки в фазах О и О'  $\text{LaMnO}_3$  одинаковы

и отличаются от того, что наблюдается в фазах типа  $\text{GdFeO}_3$  может служить ещё одним косвенным подтверждением наличия в фазе *O* небольшого по величине орбитального упорядочения. При этом малая величина отличия  $c/\sqrt{2}$  от  $a$  обусловлена суперпозицией орбитального и ротационного упорядочений.

### Заключение

Полученные результаты и выводы общего характера позволяют поставить задачу о теоретическом исследовании фазовых переходов в твёрдых растворах лантаноидов со стехиометрическим взаимозамещением редкоземельных ионов и соединений с нарушением валентного баланса. В последнем случае при введении в позицию *A* двухвалентных катионов, например  $\text{Ca}$  или  $\text{Sr}$ , возникает подсистема ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , при достаточной концентрации которых происходит фазовый переход зарядового упорядочения. Такой переход в кубическом кристалле описывается простым однокомпонентным параметром порядка, однако его исследование в сочетании с орбитальными и ротационными искажениями решётки является нетривиальной физической задачей. Построенная в настоящей работе статистико-термодинамическая теория может стать отправной точкой решения этой задачи. В свою очередь, это создаёт кристаллофизическую основу для адекватной постановки задачи описания низкотемпературных магнитных переходов.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки РФ (проект № 3.5710.2017/8.9).

### Список литературы

1. M. Kataoka, J. Kanamory. J. Phys. Soc. Japan. **32**, 113 (1972).
2. К.И. Кугель, Д.И. Хомский. УФН **138**, 621 (1982).
3. J.-S. Zhou, J. B. Goodenough. Phys. Rev. B **60**, R 15002 (1999).
4. Д. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь. Металлургия, М. (1968). 325 с.



5. Aleksandrov K. S., Bartolome J. Structural distortions in families of perovskite-like crystals // Phase Transitions.- 2001.- V. 74.-P. 255.
6. V. Kaiser, M. Otto, F. Binder, D. Babel. Z. Anorg. Allg. Chem. **585**, 93 (1990).
7. M. Hutchings, E.J.Samuelsen, G. Shirane, K. Hirakawa. Phys. Rev. **188**, 919 (1969).
8. S. Margadonna, G. Karotsis. J. Amer. Chem. Soc. **128**, 16436 (2006).
9. J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B, **57**, 5259 (1998).
10. M.A. Hepworth, K.H. Jack. Acta. Cryst. **10**, 345 (1957).
11. J.D. Dunitz, L.E. Orgel. J. Phys. Chem. Solids **3**, 20 (1957).
12. A. Sartbaeva, S.A. Wells, M.E. Thorpe, E.S. Božin, S.J.L. Billinge. Phys. Rev. Lett. **99**, 155503 (2007).
13. J. Garsia, G. Subfas, M.C. Sánchez, J. Blasco. Physica Scripta **T115**, 594 (2005).
14. S. Margadonna, G. Karotsis. J. Mater. Chem. **17**, 2013 (2007).
15. B. Halperin, R. Englman. Phys.Rev. **3**, 1698 (1971).
16. K.H. Hock, G. Schroder, H. Thomas. Z. Phys. **B 30**, 403 (1978).
17. H.T. Stokes, D.M. Hatch. Isotropy subgroup of 230 crystallographic space groups. World-Scientific, Singapore (1988). 573p.
18. М.П. Ивлиев, В.П. Сахненко. ФТТ, **58**, №12, С. 2340 (2016).
19. М.П. Ивлиев ФТТ **51**, №8. С. 1472 (2009).
20. W. Gorsky. Z. Physik. **50**, 64 (1928).
21. W. L. Bragg, E. J. Williams. Proc. R. Soc. A **145**, 699 (1934).
22. M. N. Iliev, M.V. Abrashev. J. Raman. Spectroscopy **32**, 805 (2001).
23. D. Sanchez, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 4422 (2002).
24. C. V. Colin, A. J. C. Buurma, M v Zimmermann, T.T.M. Palstra. J. Phys.: Condens. Matter **20** 434223 (2008).
25. X. Qui, Th. Proffen. Phys. Rev. Lett. **94**, 177203 (2005).
26. Y. Murakami, J.P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka,

- Н. Kawata, T. Arima, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **81**, 582 (1998).
27. J.-S. Zhou, J. B. Goodenough. Phys. Rev. B **68**, 144406 (2003).
28. О.В. Ковалев. Неприводимые представления пространственных групп. - Киев: Издательство АН УССР, 1961 - 155с.
29. A.M. Glazer. Acta Cryst. B. **28**. 3384 (1972).
30. S. Geller, V. B. Balla. Acta Cryst. **9**, 1019 (1956).
31. В. П. Сахненко, Е. Г. Фесенко, А. Т. Шуваев, Е. Т. Шуваева, Г. А. Гегузина. Кристаллография, **17**, 316 (1972).
32. В. П. Сахненко, Н. В. Дергунова, Л. А. Резниченко. Энергетическая кристаллохимия твёрдых растворов соединений кислородно-октаэдрического типа и моделирование пьезокерамических материалов. Ростов-на-Дону, Изд-во Ростовского гос. пед. ун-та (1999). 322с.
33. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. ч.1.- М.: Наука, 1976.- 584 с.
34. M.A. Carpenter, C.J. Howard. Acta Cryst. **B65**, 134 (2009).
35. М.П. Ивлиев. Кристаллография. Т.47, №6. С.1065 (2002).
36. М.П. Ивлиев, И.П. Раевский, Л.А. Резниченко, С.И. Раевская, В.П.Сахненко. ФТТ. Т.45, №10. С. 1886 (2003).
37. Ю.М. Гуфан, В.П. Сахненко. ЖЭТФ Т. 69. С.1428 (1975).
38. S. Geller, P. M. Rassa. Phys. Rev. B **2**, 1167 (1970).
39. P. Daniel, A. Bulou, M. Rousseau, J. Nouet. Phase Transitions **33**, 91 (1991).

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СПИНОВЫХ СИСТЕМАХ С ВМОРОЖЕННЫМ БЕСПОРЯДКОМ

А.К. Муртазаев<sup>1,2</sup>, А.Б. Бабаев<sup>1,3,\*</sup>, Я.К. Абуев<sup>1</sup>, Г.Я. Атаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, Россия*

<sup>2</sup> *Дагестанский государственный университет, Россия*

<sup>3</sup> *Дагестанский государственный педагогический университет, Россия*

\* *b\_albert78@mail.ru*

Обсуждаются результаты, полученные на основе исследования фазовых переходов и критического поведения трехмерных структур, описываемых неупорядоченными моделями Поттса с числом состояний спина  $q=3$  и  $q=4$ . Показано, что в трехмерной модели Поттса с числом состояний спина  $q=3$  внесение небольшой концентрации немагнитных примесей приводит к фазовому переходу второго рода. В то время как в модели Поттса с  $q=4$  смена фазового перехода первого рода на фазовый переход второго рода наблюдается в сильно разбавленном режиме ( $p=0.65$ ). С использованием гистограммного метода Монте-Карло для этих моделей определены значения трикритических точек на фазовой диаграмме.

В последние годы исследованиям систем, в которых содержится беспорядок в виде замороженных немагнитных примесей и других различных дефектов структуры, уделяется большое внимание. Это связано с тем, что современная микроэлектроника (и спинтроника) достигла такого уровня миниатюризации, что влиянием этих дефектов на поведение приборов и элементов микроэлектроники невозможно пренебречь. Кроме этого, влияние замороженного беспорядка на различные характеристики магнитных систем представляет и фундаментальный научный интерес [1].

Работа Харриса [2] посвященная влиянию замороженного беспорядка реализованного в виде немагнитных примесей на критические свойства магнетиков вызвала значительный интерес к исследованию критического поведения структурно-неупорядоченных систем. Согласно этому критерию дефекты, реализованные в виде замороженных немагнитных примесей, существенны в том случае, если в однородном варианте теплоемкость расходится в критической точке, т.е. критический индекс теплоемкости положителен  $\alpha>0$ . К настоящему моменту, в понимании особенностей влияния замороженного беспорядка реализованного как в виде немагнитных примесей [1], случайных связей [3] так и в виде случайных магнитных полей [1, 4] на критическое поведение магнитных систем, достигнут существенный прогресс.

С другой стороны в ряде работ [5-7] было продемонстрировано, что замороженный беспорядок может изменить род ФП в системах, в которых в неразбавленном состоянии наблюдается ФП первого рода. В эксперименте такое поведение наблюдалось при ФП в жидких кристаллах в пористой матрице [8].

В случае низкоразмерных систем ( $d\leq 2$ ) описываемых моделью Поттса с числом состояний спина  $q>4$  наличие сколь-угодно малой величины беспорядка достаточно для того чтобы, ФП первого рода сменился на ФП второго рода [6, 9]. Для однородных систем с размерностью  $d\geq 3$  для которых наблюдается ФП первого рода, ситуация может оказаться существенно другой. В этом случае, внесение замороженного беспорядка может привести к трикритической точке  $p^*$ , ниже которой будет наблюдаться ФП второго рода, а выше ФП первого рода.

Определение трикритической точки для систем описываемых трехмерной моделью Поттса с числом состояний спина  $q=3$  является основной целью данной работы.

Определение точной величины трикритической точки имеет большое значение при создании различных новых магнитных материалов, а также при изучении влияния замороженного беспорядка на различные термодинамические характеристики. Имеющиеся в литературе результаты по определению трикритической точки [10-12] для систем описываемых моделью Поттса с  $q=3$ , не столь однозначны. По одним данным трикритическая точка наблюдается при  $p^*=0.90(1)$  [10], по другим данным  $p^*=0.76(8)$  [11, 12].

В отличие от работ [10-12] нами замороженный беспорядок реализовывался в виде немагнитных примесей каноническим способом (фиксацией доли магнитных узлов). Отметим, что беспорядок, реализованный в виде немагнитных примесей и беспорядок типа «случайная связь» должны характеризоваться одним классом универсальности [1, 3]. Нами ранее в работе [13] для беспорядка, реализованного в виде немагнитных примесей, а в работе [14] – для беспорядка типа «случайная связь» при исследовании модели Поттса с  $q=4$  с хорошей точностью были определены трикритические точки. В случае  $q=3$ , значение координат трикритической точки с хорошей точностью не определены.

Интерес к неупорядоченной модели Поттса с числом состояний спина  $q=3$  обусловлен тем, что она описывает физические свойства многих многокомпонентных сплавов и жидких кристаллов в азрогелевой среде. Структурные фазовые переходы в некоторых материалах, таких как  $\text{SrTiO}_3$  описываются моделью Поттса с  $q=3$ .

Гамильтониан трехмерной разбавленной модели Поттса с числом состояний спина  $q=3$  на простой кубической решетке может быть представлен в следующем виде [15]:

$$H = -\frac{1}{2}J \sum_{i,j} \rho_i \rho_j \delta(S_i, S_j), \quad S_i = 1, 2, 3 \quad (1)$$

где  $J$  – параметр обменного ферромагнитного взаимодействия ближайших спинов,  $\rho_i=1$ , если узел  $i$  занят магнитным атомом, и  $\rho_i=0$  если в  $i$  узле немагнитный примесь. В работах [16, 17] было показано, что эта модель в отсутствие структурного беспорядка демонстрирует слабо выраженный ФП первого рода, как и ожидалось из предсказаний теории среднего поля [18]. Для определения трикритической точки нами на основе гистограммного анализа данных в очень узком интервале разбавления  $0.95 \leq p \leq 1.00$  изучались термодинамические свойства системы в зависимости от линейных размеров системы  $L$ .

Определение трикритической точки для неупорядоченных систем на основе традиционных теоретических и экспериментальных методов задача очень сложная. Дело в том, что получить качественные образцы с четко определенными и распределенными концентрациями примесей практически невозможно. Кроме того, большинство традиционных теоретических методов исследования в случае применения к неупорядоченным системам перестают работать [1]. Поэтому, строго и последовательно такие системы на основе микроскопических гамильтонианов могут быть исследованы методами Монте-Карло (МК). Методы МК позволяют исследовать термодинамические параметры спиновых систем с любой сложностью при любых контролируемых значениях концентраций немагнитных примесей.

В данном исследовании, использовался высокоэффективный кластерный алгоритм Вольфа [19] метода Монте-Карло. Более подробно этот алгоритм нами описан в работах [20, 21].

Для анализа характера ФП нами был использован гистограммный анализ данных метода МК [22, 23]. В гистограммном анализе данных вероятность обнаружения системы со значением энергии  $U$  и параметром порядка  $m$ , определяется выражением [22]

$$\overline{P(U, m)} = \frac{1}{Z(K)} W(U, m) \exp[KU], \quad (2)$$

где  $W(U, m)$  – число конфигураций с энергией  $U$  и параметром порядка  $m$ ,  $Z(K)$  – функция распределения энергии всей системы и  $K$ -обратная температура.

Расчеты проводились для систем с периодическими граничными условиями. При этом рассматривались концентрации спинов  $p=1.00, 0.97, 0.95$ . Исследовались системы с линейными размерами  $L \times L \times L = N$ ,  $L=20-90$ . Для вывода системы в равновесное состояние вычислялось время релаксации  $\tau_0$  соответствующее для каждой системы с линейными размерами  $L$ . Затем усреднение проводилось по участку марковской цепи длиной  $\tau = 150\tau_0$ . Кроме того, проводилось усреднение по различным начальным конфигурациям. В случае  $p=1.0$  для усреднения использовалось 10 начальных конфигураций. Для систем с концентрацией  $p=0.97, 0.95$  осуществлялось конфигурационное усреднение по 1000–3000 различным конфигурациям. Методика усреднения по ансамблю неупорядоченных систем с различной реализацией замороженного беспорядка нами подробно рассмотрена в работе [16].

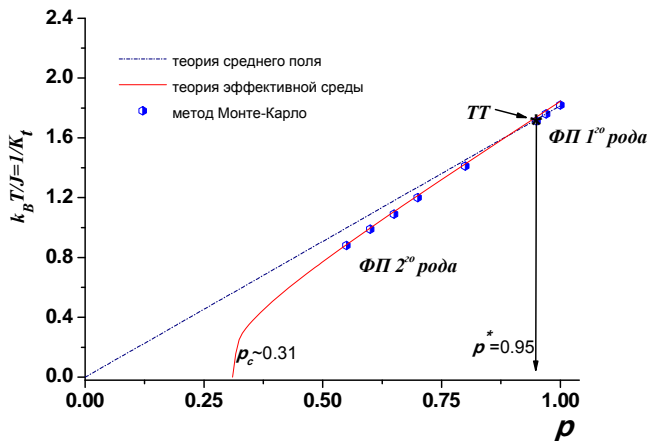


Рис. 1. Фазовая диаграмма для трехмерной неупорядоченной модели Поттса с числом состояний спина  $q=3$ .

При  $p^* = 0.95$  и ниже от этой величины в системе происходит ФП второго рода, а выше ФП первого рода. На том же рисунке приведены результаты, предсказываемые теорией среднего поля для температуры ФП  $T_c(p)$  в зависимости от концентрации спинов  $p$ , где  $T_c(p) = p * T_c(1)$  [11] и теорией эффективной среды [28]:

$$K_c(p) = \log \left[ \frac{(1-p_c) K_c(1) - (1-p)}{(p-p_c)} \right], \quad (3)$$

где  $p_c$  - порог спиновой перколяции ( $p_c=0.31$ ),  $K_f = J/k_B T$ .

Как видно из рисунка при концентрации спинов  $p \geq 0.8$  рассчитанная зависимость  $T_c(p)$  находится в хорошем соответствии, как с данными теории эффективной среды, так и с данными теории среднего поля. При  $p < 0.8$  наблюдается заметное отклонение данных предсказываемых теорией среднего поля от данных теории эффективной среды и данных МК.

Для определения критических температур нами использовался метод кумулянтов Биндера четвертого порядка [24]. Методика определения критических температур методом кумулянтов Биндера нами подробно проведена в работах [21, 25-27]. На рис. 1 приведена фазовая диаграмма зависимости критической температуры от концентрации спинов  $p$ . Значения численных значений критических температур при  $p=1.0, 0.95, 0.90, 0.70, 0.65$  на этой диаграмме взяты из работы [17], а при  $p=0.97$  и  $p=0.60$  получены в этой работе.

Гистограммный анализ данных метода Монте-Карло [22, 23] позволяет надежно определить область концентраций спинов  $p$ , при которых возможна смена ФП первого рода на ФП второго рода. Кроме этого этот метод также позволяет оценить минимальные размеры систем, в которых возможно правильно определить род ФП. Гистограммный анализ данных проведенный нами для трехмерной модели Поттса с числом состояний спина  $q=3$  при концентрации спинов  $p=0.97$  свидетельствует о ФП первого рода, как и для чистой неразбавленной системы при  $p=1.0$ . Это продемонстрировано на рис. 2. На нем представлена гистограмма распределения энергии вблизи точки ФП для систем с разными линейными размерами  $L$ . Как видно из рисунка, бимодальность в распределение энергии наблюдается для систем с  $L=60$  и  $L=90$ , что не наблюдается для системы с  $L=40$ . Это говорит о целесообразности гистограммного анализа данных для систем линейные размеры, которых не меньше  $L=60$ . Бимодальность в распределении энергии является достаточным условием для ФП первого рода. В то же время при концентрации спинов  $p=0.95$  вблизи точки ФП наблюдается распределение энергии с одним максимумом (рис.3), что характерно для ФП второго рода. Такое же поведение наблюдалось и при всех других значениях концентраций спинов  $p \leq 0.95$ . Для модели Поттса с  $q=4$  бимодальность распределения энергии наблюдается при  $p^* \sim 0.70(1)$  [13] в случае беспорядка реализованного в виде немагнитных примесей, и при  $p^* \sim 0.74(2)$  [14] для беспорядка, реализованного в виде случайных связей.

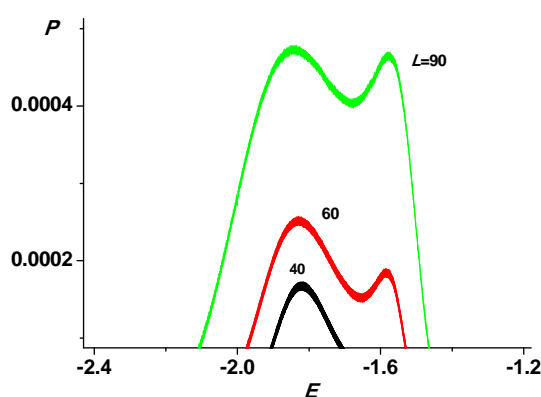


Рис. 2. Гистограмма распределения энергии для трехмерной модели Поттса с  $q=3$  при концентрации спинов  $p=0.97$ .

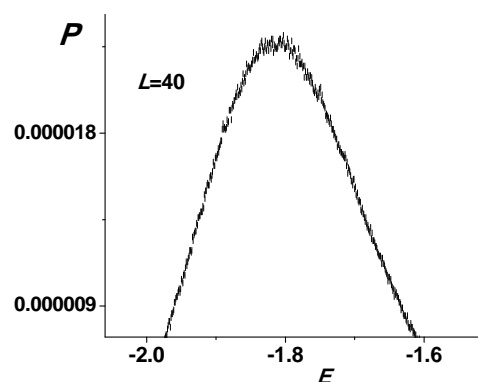


Рис. 3. Гистограммы распределений энергии для трехмерной модели Поттса с  $q=3$  при концентрации спинов  $p=0.95$ .

Гистограммный анализ данных метода Монте-Карло проведенный с соблюдением единой методики для спиновых систем, описываемых трехмерной слабо неупорядоченной моделью Поттса с  $q=3$  показывает, что для модели Поттса смена ФП первого рода на ФП второго рода происходит при  $p^*=0.95(1)$ . Незначительное увеличение концентрации спинов от этой величины приводит к ФП первого рода. На основе чего мы делаем вывод о том, что значение  $p^*$  является трикритической точкой для данной модели. Для модели Поттса с  $q=4$  трикритическая точка наблюдается при  $p^* \sim 0.70(1)$ .

Работа поддержана грантом РФФИ №16-02-00214.

#### Литература

1. Вик. С. Доценко, *УФН* **165**, 481 (1995) [*Phys. Usp.* **38**, 457 (1995)].
2. A.V. Harris. *J. Phys. C* **7**, (1974) 1671.
3. Р. Фольк, Ю. Головач, Т. Яворский, *УФН* **173**, 175 (2003).
4. А.И. Морозов, А.С. Сигов, *Письма в ЖЭТФ* **90**, 818 (2009).
5. Y. Imry, M. Wortis, *Phys. Rev. B* **19**, 3580 (1979).
6. M. Aizenman, J. Wehr, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2503 (1989).
7. J. Cardy, J.L. Jacobsen. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4063 (1997).
8. G. S. Iannacchione, G. P. Crawford, S. Zumer et al., *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2595 (1993).
9. K. Hui, A.N. Berker, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2507 (1989).
10. H. G. Ballesteros, L. A. Fernandez, V. Martin-Mayor, A. Munoz Sudupe, G. Parisi, J. J. Ruiz-Lorenzo, *Phys. Rev. B* **61**, 3215 (2000).
11. C. Chatelain, B. Berche, W. Janke, and P. E. Berche, *Phys. Rev. E* **64**, 036120 (2001).
12. C. J. Q. Yin, B. Zheng, and S. Trimper, *Phys. Rev. E* **72**, 036120 (2001).
13. А.К. Муртазаев, А.Б. Бабаев, *Письма в ЖЭТФ* **99**, 9, 618 (2014).
14. J.Q. Yin, B. Zheng, V.V. Prudnikov, and S. Trimper, *Eur. Phys. J. B* **49**, 195 (2006).
15. А.Н. Ермилов, *Физика элементарных частиц и атомного ядра* **20**, 1379 (1989).
16. А.К. Murtazaev, A.B. Babaev, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* **324**, 3870 (2012).
17. А.К. Murtazaev, A.B. Babaev, G.Ya. Aznaurova, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **109**, 3, 442 (2009).
18. F.Y. Wu, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 235 (1982).
19. U. Wolff, *Phys. Lett.* **62**, 361 (1989).
20. А.К. Murtazaev, I.K. Kamilov, A.B. Babaev, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **99**, 6, 1201 (2004).
21. А.К. Murtazaev, A.B. Babaev, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **115**, 6, 1042 (2012).
22. F. Wang, D.P. Landau, *Phys. Rev. E* **64**, 056101 (2001).
23. А.К. Муртазаев, А.Б. Бабаев, *Журнал экспериментальной и теоретической физики* **143**, 116 (2013).
24. K. Eichhorn, K. Binder, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 5209 (1996).
25. А.Б. Бабаев, А.К. Муртазаев, *ФНТ* **41**, 784 (2015).
26. А.К. Murtazaev, A.B. Babaev, G.Ya. Aznaurova, *Solid State Phenomena* **152-153**, 571 (2009).
27. А.К. Murtazaev, A.B. Babaev, G.Y. Aznaurova, *Solid State Phenomena* **168-169**, 357 (2011).
28. L. Turban, *Phys. Lett. A* **75**, 307 (1980).

## НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Глезер А.М.

*ГНЦ РФ «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина», Москва;*

*НИТУ «МИСиС», Москва*

[a.glezer@mail.ru](mailto:a.glezer@mail.ru)

Среди большого числа современных материалов центральное место занимают конструкционные материалы, предназначенные для изготовления деталей машин, механизмов, приборов и других изделий. Они характеризуются заметным разнообразием форм, размеров и условий эксплуатации и подвергаются всевозможным механическим нагрузкам (статическим, динамическим, циклическим и т.п.) при различных температурах и в среде различных жидких и газообразных веществ. Вышеуказанные условия определяют, с одной стороны, разнообразие типов конструкционных материалов, используемых в современной технике (от специальных сплавов до пластмасс), и, с другой стороны, широкий спектр предъявляемых к ним требований.

В докладе рассмотрены основные характеристики конструкционных наноматериалов. Описаны особенности дефектной структуры и закономерности механического поведения. Особое внимание уделено объемным и композиционным наноматериалам. Приведены примеры практического использования уникальных свойств наноматериалов в качестве перспективных конструкционных материалов.



## ВОЛНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ И ГЕНЕРАЦИЯ ВИХРЕЙ

Левченко А.А.<sup>1,2,3</sup>, Алиев С.А.<sup>1,3</sup>, Храмов Д.А.<sup>3,2</sup>, Филатов С.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт физики твердого тела РАН, <sup>2</sup>Институт теоретической физики РАН  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

<sup>3</sup>*Астраханский государственный университет, 414056, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а*

Волновое и вихревое движение играет определяющую роль в динамике систем, непосредственно влияющих на глобальные процессы на Земле, формируют внешние условия жизни человека. К таким системам следует отнести волны на поверхности морей и океанов, вихри в атмосфере и на поверхности воды. Поведение этих систем теория описывает в рамках статистического подхода, и в основном была построена во второй половине 20 века. Однако прогресс в экспериментальном исследовании нелинейных явлений в волновых и вихревых системах произошел в 90-х годах прошлого века – первых годах текущего столетия, когда появились доступные скоростные приборы для сбора информации и математические модели обработки случайных процессов.

В докладе представлены экспериментальные результаты исследований генерация вихревого движения на поверхности воды нелинейными волнами на частотах от 3 Гц с длиной волны 17 см до 40 Гц с длиной волны 0.5 см (гравитационные и капиллярные волны). Показано, что во всем интервале частот полученные результаты можно описать в рамках модели формирования завихренности нелинейными волнами, предложенной в работе [1]. Впервые показано, что завихренность на поверхности воды периодически изменяется при изменении разности фаз между волнами, распространяющимися под углом 90° друг к другу. Наблюдена квадратичная зависимость модуля завихренности на поверхности от угловой амплитуды волн. Наблюден обратный энергетический каскад в системе вихрей.

1. Filatov S.V., Parfenyev V.M., Vergeles S.S., Brazhnikov M.Yu., Levchenko A.A., Lebedev V.V., Phys.Rev. Lett. 2016. V. 116. P. 054501

# РАЗРАБОТКА ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ С ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫМ УПРОЧНЕНИЕМ

Карпов М.И.

*Институт физики твердого тела РАН, 142432 г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, 2, karpov@issp.ac.ru*

Одной из важнейших задач современного материаловедения является создание новых высокотемпературных сплавов для изготовления турбинных лопаток и других температурно нагруженных деталей для применения в авиации и энергетике. Используемые в настоящее время для этих целей никелевые суперсплавы имеют низкую температуру плавления  $\sim 1400^{\circ}\text{C}$ , которая ограничивает их собственную максимальную рабочую температуру интервалом  $1100-1150^{\circ}\text{C}$  и температуру газа на выходе из турбины значениями  $1300-1400^{\circ}\text{C}$ . Этот температурный интервал является неблагоприятным как с технической точки зрения, поскольку чем выше температура газа в двигателе, тем выше термодинамическая эффективность его работы, так и с экологической, поскольку, чем выше температура газа в двигателе, тем меньше загрязнение атмосферы оксидами углерода и нитридами. Для дальнейшего повышения термодинамической и экологической эффективности двигателя необходимо повышать температуру газа турбины и создавать соответственно новые высокотемпературные жаропрочные материалы.

В настоящей работе представлены результаты, полученные при исследовании образцов новых композиционных материалов на основе сплавов систем Nb-Si и Nb-Al с интерметаллидным упрочнением: так называемых “in situ”, или естественных композитов типа эвтектики ниобиевая матрица – силицид ниобия и искусственных композитов типа многослойных ламинатов ниобий-алюминид ниобия. Высокие температуры плавления ( $1920^{\circ}\text{C}$ –эвтектика в системе Nb-Si и  $2060^{\circ}\text{C}$ –перитектика в системе Nb-Al) позволяют надеяться на новые технологические решения при создании материалов, способных работать при собственных температурах  $1350^{\circ}\text{C}$  и выше.

Обсуждаются процессы формирования структуры, данные о кратковременной и длительной прочности при температурах до  $1350^{\circ}\text{C}$  и перспективы применения.

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ МЕДИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Страумал Б.Б., Мазилкин А.А.

*Институт физики твёрдого тела РАН, 142432, Черноголовка, Россия  
straumal@issp.ac.ru*

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) всегда приводит к сильному измельчению зёрен. Логично предположить, что в двух- и многофазных сплавах ИПД должна всегда вызывать фрагментацию частиц второй фазы и их растворение в матрице. Однако не так давно было установлено что – в отличие от этой общепринятой точки зрения – ИПД может приводить к распаду пересыщенного твёрдого раствора и формированию частиц второй фазы. В данной работе мы анализируем (как экспериментально, так и теоретически) конкуренцию между этими одновременными процессами: (1) растворением преципитатов и (2) распадом пересыщенного твёрдого раствора с образованием частиц второй фазы. В результате возникает динамическое равновесие между этими процессами, а концентрация второго компонента в твёрдом растворе достигает некоторого стационарного значения.

В данной работе мы изучили воздействие кручения под высоким давлением (КВД) на поведение двухфазного сплава Cu–3.9 масс.% Ag в двух состояниях (1) литом, где в твёрдом растворе (Cu) содержалось 1.9 ат.%, а остальные 2 ат.% Ag содержались в метких частицах второй фазы и (2) практически однородном твёрдом растворе с растворёнными 3.9 ат.% Ag, полученном отжигом при  $T=780$  °C, 900 часую с последующей закалкой. КВД при комнатной температуре в литых образцах приводит к частичному растворению частиц серебра в матрице, а в гомогенизированных образцах – к частичному распаду твёрдого раствора (Cu). В результате, после КВД концентрация серебра в твёрдом растворе оказывается одинаковой (около 2.9-3.0 ат.% Ag). Таким образом, эта концентрация не зависит от исходного состояния и сильно превышает предел растворимости серебра в меди при температуре КВД (комнатной).

В работе также предложена модель, описывающая динамическое равновесие между растворением частиц и распадом твёрдого раствора. Предположив, что КВД фиксирует концентрацию на границах раздела частиц и матрицы, мы показали, что вызванный КВД диффузионный массоперенос определяет наблюдаемую стационарную концентрацию в матрице и средний размер частиц.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-48-03598, 14-42-03621, 15-53-06008, 15-08-09325, 16-53-12007).*

## Некоторые особенности магнитокалорического эффекта в материалах с магнитоструктурными фазовыми переходами первого рода в циклических магнитных полях

А.М. Алиев<sup>1</sup>, А.Б. Батдалов<sup>1</sup>, А.Г. Гамзатов<sup>1</sup>, Л.Н. Ханов<sup>1</sup>,  
В.В. Коледов<sup>2</sup>, В.Г. Шавров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Х.И.Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала, Россия

<sup>2</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия  
[lowtemp@mail.ru](mailto:lowtemp@mail.ru)

Материалы с магнитоструктурными фазовыми переходами рассматриваются как одни из наиболее перспективных для технологии магнитного охлаждения. Поэтому исследования магнитокалорических свойств таких материалов в циклических магнитных полях представляет особый интерес. Магнитокалорические свойства материалов в переменных и постоянных магнитных полях могут существенно различаться по нескольким причинам, к которым можно отнести релаксационные явления при процессах намагничивания, необратимость индуцированных магнитоструктурных переходов и др. Поэтому без исследования МКЭ в переменных магнитных полях нельзя говорить о перспективе того или иного магнитокалорического материала для технологии магнитного охлаждения.

Существует несколько нерешенных к настоящему времени проблем, связанных с поведением магнитокалорического эффекта и связанных с ним явлений в материалах с магнитоструктурными фазовыми переходами. К этим проблемам, в частности, относятся: различие величины МКЭ в режимах нагрева и охлаждения в области магнитоструктурных фазовых переходов; зависимость величины МКЭ от скорости изменения температуры образца; оценка вкладов магнитной и решеточной подсистем в общий МКЭ и др. При исследовании МКЭ в циклических магнитных полях возникают и другие вопросы. В частности, это проблема сильной зависимости величины МКЭ в области магнитоструктурных фазовых переходов от частоты изменения магнитного поля, деградация величины МКЭ в некоторых материалах при долговременном воздействии циклического магнитного поля, и др.

Исследование МКЭ в переменных магнитных полях позволяет решить некоторые из перечисленных выше проблем. В данной работе приведены результаты исследования магнитокалорического эффекта в различных материалах с фазовыми переходами первого рода, таких как сплавы Гейслера Ni-Mn-In, сплавы Fe-Rh и  $MnAs_xP_{1-x}$ , манганиты  $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ . Обсуждаются возможные причины изменения магнитокалорического эффекта с ростом частоты магнитного поля и природа деградации магнитокалорических свойств некоторых материалов под долговременным воздействием переменного магнитного поля. Показано, что исследование МКЭ и магнитострикции в одинаковых условиях в переменных магнитных полях позволяет объяснить гигантскую величину МКЭ в материалах с магнитоструктурными фазовыми переходами и оценить вклады магнитной и решеточной подсистем в общий МКЭ. В работе также приводится объяснение появления областей обратимости и необратимости индуцированных магнитным полем магнитоструктурных фазовых переходов. На основе этих результатов и имеющихся в литературе данных сделаны выводы о перспективных различных магнитокалорических материалов для технологии твердотельного охлаждения.

Эта работа поддержана РФФИ, грант № 17-02-01195.

# Гигантские магнитотранспортные эффекты в гибридных структурах на основе кремния

Н.В. Волков\*, А.С. Тарасов, М.В. Рауцкий, А.В. Лукьяненко, С.Н. Варнаков, М.Н. Волочаев, С.Г. Овчинников

Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50, стр. 38, Красноярск, 660036 [\\*volk@iph.krasn.ru](mailto:*volk@iph.krasn.ru)

Магнитотранспортные явления в гибридных структурах на основе кремния остаются притягательной областью исследований. Уже обнаруженные эффекты обладают хорошим прикладным потенциалом для построения устройств памяти, сенсоров и даже магнитоуправляемой логики. Принципиально, что такие устройства совместимы с КМОП технологией, которая, по сути, является основой современной электроники.

Проводя исследования гибридных структур  $M/\text{SiO}_2/n(p)\text{-Si}$  (где  $M$  – ферромагнетик, ферримагнетик или, даже, парамагнетик:  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}$ ) и устройств на их основе, мы обнаружили целый ряд гигантских магнитотранспортных эффектов [1-4]. Среди них: магнитосопротивление ( $\text{MR}$ ) на постоянном токе, индуцированное напряжением смещения;  $\text{MR}$ , индуцированное оптическим излучением; гигантский магнитоимпеданс ( $\text{GMI}$ ), управляемый смещением; латеральный магнито-фото-вольтаический эффект ( $\text{LMPE}$ ). Величины  $\text{MR}$  и  $\text{MI}$  для некоторых устройств могли превышать  $10^6\%$  в магнитных полях, не превышающих 1 Т. Для  $\text{LMPE}$  относительное изменение фотонапряжения в магнитном поле достигает величин  $10^3\%$  при низких температурах.

В основе наблюдаемых магнитотранспортных явлений, по сути, лежат два принципиальных механизма. Первый - это смещение акцепторных (донорных) уровней и уровней поверхностных состояний, сформированных на границе  $\text{SiO}_2/p(n)\text{-Si}$  в магнитном поле. При этом, наиболее сильный отклик наблюдается при низких температурах, когда уровень Ферми совпадает по энергии с уровнями поверхностных или акцепторных (донорных) состояний. Второй механизм обусловлен действием силы Лоренца на носители заряда. Конечно, особенности в поведении магнитотранспортных эффектов в конкретных устройствах зависят от многих факторов: тип используемой гибридной структуры (металлический слой, тип проводимости и уровень допирования кремниевой подложки, толщина  $\text{SiO}_2$  на границе подложки с металлом и др.); топология устройства; основные или неосновные носители заряда формируют отклик на действие магнитного поля; находятся носители заряда в равновесном или неравновесном (созданным оптическим излучением) состоянии. В некоторых случаях магнитотранспортные эффекты оказываются значительно усиленными за счет включения процесса ударной ионизации. Возможно и комбинированное действие механизмов.

Есть все основания надеяться, что рассматриваемые магнитотранспортные явления могут стать основой для построения нового класса магниточувствительных устройств, совместимых с КМОП технологией. Нами, например, предложен и запатентован магнитный сенсор на основе эффекта  $\text{GMI}$  [5]. А обнаружение  $\text{LMPE}$  дает надежду на расширение функциональных возможностей позиционно-зависимых детекторов, которые позволят контролировать одновременно параметры магнитного поля и оптического излучения. Могут найти применение в сенсорах и другие обнаруженные нами магнитотранспортные эффекты.

1. N.V. Volkov, A.S. Tarasov, D.A. Smolyakov *et al.* // *App. Phys. Lett.*, **104**, 222406 (2014).
2. N.V. Volkov, A.S. Tarasov, D.A. Smolyakov *et al.* // *JMMM*, **383**, 69-72. (2015).
3. A.S. Tarasov, M.V. Rautskii, A.V. Lukyanenko *et al.* // *J. Alloys Compd.*, **688**, 1095 (2016).
4. N.V. Volkov, A.S. Tarasov, D.A. Smolyakov *et al.* // *AIP Advances*, **7**, 015206 (2017).
5. Д.А. Смоляков, Н.В. Волков, А.О. Густайцев, А.С. Тарасов. *Патент РФ* № 2561232.

# КОНЦЕНТРАЦИЯ СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ В МАЛОЙ ОБЛАСТИ СУБВОЛНОВОГО РАЗМЕРА С ПОМОЩЬЮ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВОЛНОВОДА С КАСКАДНЫМ НАКОНЕЧНИКОМ

С.С. Вергелес<sup>1,2\*</sup>, А.К. Сарычев<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН, Черноголовка, Московская область

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская область

<sup>3</sup> Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН

\* E-mail: ssver@itp.ac.ru

В настоящее время для практических применений важной задачей является концентрация светового излучения на масштабах, значительно меньших дифракционного предела. Одним из решений является использование металлических частиц малого размера, на которых происходит возбуждение поверхностных плазмонов. Длина волны поверхностного плазмона может быть значительно меньше длины волны света на этой частоте, что и позволяет производить требуемую концентрацию излучения [1,2]. Возможными недостатками такого решения могут быть большие омические потери в металлических частицах, и, как следствие, сильный их нагрев, который приводит к деградации частиц. Эта проблема могла бы быть решена заменой металла на прозрачный диэлектрик.

Тем не менее, решение, основанное на волноводе, полностью выполненном из диэлектрика, обычно оказывается менее продуктивным, поскольку не удаётся достигнуть той же степени локализации (см., например, работы [3-5]). Причина состоит в том, что для диэлектрических частиц малого размера выполненных из материала с коэффициентом преломления порядка единицы отсутствует аналог поверхностных плазмонных колебаний. Поверхностные плазмонные моды позволяют трансформировать поперечное электрическое поле моды в волноводе в компоненту поля, нормальную к поверхности подложки, см. например недавнюю работу [6]. Именно нормальную компоненту поля возможно локализовать в плоскости подложки, тогда как поперечная мода волновода, будучи параллельной к поверхности подложки, локализована быть не может.

Мы предлагаем конструкцию диэлектрического волновода со специальным каскадным наконечником, который позволяет концентрировать световую волну на масштабе, существенно меньшем

длины волны. Рассматривается задача, когда концентрацию поля волны следует осуществить на поверхности некоторой подложки в заранее определённом месте (т.е. создать так называемый hotspot). Конструкция волновода состоит из самого диэлектрического волновода, выполненного из оптически плотного диэлектрического материала, резонатора Ми и иглы. Резонатор Ми должен быть расположен на конце волновода. В резонаторе воз-

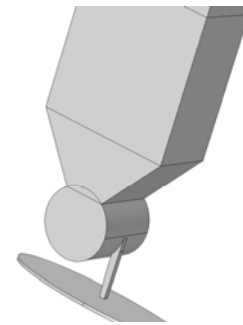


Рисунок 1. Общий эскиз волновода с каскадным наконечником

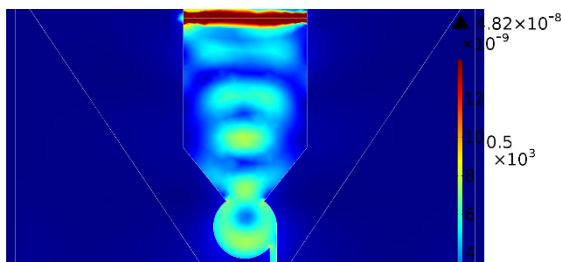


Рисунок 2. Распределение электрического поля в концентраторе. Расстояния даны в нанометрах.

Резонатор Ми должен быть расположен на конце волновода. В резонаторе воз-

буждается первый магнитный Ми-резонанс приходящей из волновода волной. Проще всего изготавливать резонатор из того же материала, что и волновод. Именно резонатор производит трансформацию продольного по отношению к подложке электрического поля волновода в нормальную к подложке компоненту электрического поля.

Для локализации нормальной компоненты следует использовать тонкую иглу, направленную нормально поверхности подложки. Тонкая игла может быть выполнена из любого оптически плотного материала, в том числе и из того же, что и резонатор. Однако на игле не должны быть выполнены никакие резонансные условия, поэтому выбор материала для неё оказывается шире, чем для подводящего волновода и резонатора. В результате на конце иглы возникает пик напряжённости электрического поля, природа которого аналогична механизму возникновения огней святого Эльма.

Мы строим полуколичественную картину работы такого рода концентраторов света и представляем результаты численного моделирования. Результаты моделирования представлены на Рис. 2, 3. В качестве подложки взята примерная структура поверхности жесткого диска, где используется магнитная запись [7-8]. Последнее десятилетие активно обсуждается метод магнитной записи сопровождаемый локальным нагревом записываемого домена (heat-assisted magnetic recording) [9-10]. Мы выбрали эту область в качестве демонстрации практического применения нашего подхода.

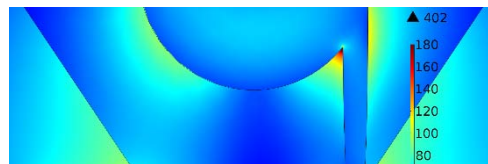


Рисунок 3 Распределение электрического поля в области примыкания наконечника к подложке. Материал подложки – NiTa, на котором расположены периодически FePt частицы, покрытые алмазоподобным углеродом (DLC). Размер гранул 14 нм, они расположены квадратной решёткой с периодом 20 нм. Материал волновода, резонатора и иглы – кремний, материал обкладки – стекло. Вне обкладки воздух. Длина волны света в пустоте 900 нм.

## Литература

- [1] Gramotnev, D. K., & Bozhevolnyi, S. I. (2010). Plasmonics beyond the diffraction limit. *Nature Photonics*, 4(2), 83–91.
- [2] Li, K., Stockman, M. I., & Bergman, D. J. (2003). Self-Similar Chain of Metal Nanospheres as an Efficient Nanolens. *Physical Review Letters*, 91(22), 227402.
- [3] Kato, S., Chonan, S., & Aoki, T. (2014). High-numerical-aperture micro-lensed tip on an air-clad optical fiber. *Optics Letters*, 39(4), 773.
- [4] Rogers, E. T. F., & Zheludev, N. I. (2013). Optical super-oscillations: sub-wavelength light focusing and super-resolution imaging. *Journal of Optics*, 15(9), 094008.
- [5] Wiederhecker, G. S., Cordeiro, C. M. B., Couny, F., Benabid, F., Maier, S. a., Knight, J. C., ... Fragnito, H. L. (2007). Field enhancement within an optical fibre with a subwavelength air core. *Nature Photonics*, 1(2), 115–118.
- [6] Wang, Y., Du, Z., Park, Y., Chen, C., Zhang, X., & Pan, L. (2015). Quasi-3D plasmonic coupling scheme for near-field optical lithography and imaging. *Optics letters*, 40(16), 3918-3921.
- [7] Weller, D., Mosendz, O., Parker, G., Pisana, S., & Santos, T. S. (2013). L10 FePtX–Y media for heat-assisted magnetic recording. *physica status solidi (a)*, 210(7), 1245-1260.
- [8] Chen, L., Wang, J., & Nair, S. S. (2016). An Analytical Method for Predicting 3-D Eddy Current Loss in Permanent Magnet Machines Based on Generalized Image Theory. *IEEE Transactions on Magnetics*, 52(6), 1-11.
- [9] Challener, W. A., Peng, C., Itagi, A. V., Karns, D., Peng, W., Peng, Y., ... & Ju, G. (2009). Heat-assisted magnetic recording by a near-field transducer with efficient optical energy transfer. *Nature photonics*, 3(4), 220-224.
- [10] Vedantam, S., Lee, H., Tang, J., Conway, J., Staffaroni, M., & Yablonovitch, E. (2009). A plasmonic dimple lens for nanoscale focusing of light. *Nano letters*, 9(10), 3447-3452.

# О НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ МИНИМУМЕ НА ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАНГАНИТАХ В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Гамзатов А.Г.

*Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, 367003, Махачкала, Россия*  
e-mail: [\\*gamzatov\\_adler@mail.ru](mailto:*gamzatov_adler@mail.ru)

Физические свойства манганитов заметно зависят от технологии получения образцов: керамическая или монокристаллическая природа. Особо чувствительны к условиям синтеза образцов магнитотранспортные свойства манганитов. Большое количество экспериментальных работ доказывают, что температурная и магнитополевая зависимость электросопротивления сильно зависят от размера гранул и граничных эффектов. Одним из интересных эффектов присущих к манганитам керамической природы и обсуждаемое в данной работе является минимум на температурной зависимости электросопротивления при низких температурах. Хотя природа этого низкотемпературного минимума ясна, но его интерпретация остается дискуссионным.

Наличие минимума сопротивления при низких температурах ( $T < 50$  К) или же рост сопротивления с понижением температуры при  $T \rightarrow 0$  наблюдается для большинства материалов различной природы (магнитных и немагнитных). В данной работе рассматриваются вопросы интерпретации и анализа природы низкотемпературного минимума (НТМ) на температурной зависимости электросопротивления в поликристаллических манганитах в рамках различных теоретических моделей. В монокристаллических манганитах как правило на зависимости  $\rho(T)$  НТМ отсутствует.

В литературе происхождение НТМ в манганитах обсуждается в рамках нескольких сценариев: 1) межгранулярное спин-зависимое туннелирование между антиферромагнитно связанными гранулами ( $\rho_{SPT}$ ); 2) электрон-электронное взаимодействие в слабо неупорядоченных системах ( $\rho_{e-e}$ ); 3) кулоновская блокада между соседними ФМ упорядоченными проводящими гранулами ( $\rho_{QB}$ ); 4) модель Кондо-типа ( $\rho_{KL}$ ); 5) слабая локализация ( $\rho_{WL}$ ). Часто эти механизмы рассматриваются как отдельные единственно возможные вклады при интерпретации низкотемпературного минимума в электросопротивлении в поликристаллических манганитах. Как правило, в керамических манганитах в силу своей неоднородности, особенно при низких температурах (кроме основных механизмов) могут существовать несколько конкурирующих механизмов рассеяния, с соизмеримыми вкладами в общее сопротивление, которые приводят к появлению НТМ. В этом случае использование только одной модели может привести к ошибочным выводам.

В данной работе рассматриваются основные механизмы, приводящие к возникновению НТМ на зависимости  $\rho(T)$ , и приведено качественное и количественное описание поведения НТМ в рамках различных моделей.



## ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ТИПА ЛИФШИЦА МЕЖДУ ФАЗАМИ I И II ВЕЙЛЕВСКОГО ПОЛУМЕТАЛЛА В СКРЕЩЕННЫХ МАГНИТНОМ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЯХ

3.3. Алисултанов, А.М. Агаларов

Мы рассчитали электронный спектр анизотропного вейлевского полуметалла (ВП) в скрещенных магнитном и электрическом полях. Обнаружено, что электрическое поле приводит к кардинальной перестройке зон Ландау. Получено аналитическое выражение для плотности состояний. Предсказан новый фазовый переход типа Лифшица между фазами ВП типа-I и типа-II, индуцированный электрическим полем.

Благодаря своим уникальным свойствам, различные топологические материалы считаются перспективными для будущей электроники. Наибольший интерес представляют топологические материалы с точками Дирака [1], Вейля [2], а также с более вырожденными точками [3] и даже целыми линиями вырождения [4] в зоне Бриллюэна.

В настоящей работе мы исследуем зоны Ландау в анизотропных ВП в скрещенных магнитном и электрическом полях. Такое исследование в полупроводнике, описываемом уравнением Дирака проведено в [5], а в графене – в работах [6-11]. В скрещенных полях дираковские материалы проявляют интересные особенности, связанные с неквадратичностью спектра. В работе [12] исследовались уровни Ландау в изотропном ВП типа-I в скрещенных магнитном и электрическом полях.

В ВП типа-II дираковский конус образуется при перекрытии электронных и дырочных ферми-карманов. В этом случае спектр становится наклонным. Такие наклонные спектры в случае графена рассматривались в работе [13]. Мы будем использовать простую модель из [13]

$$\hat{H} = v_{\perp} \sigma p_{\perp} + v_{\square} \sigma_z p_z + \omega_{\perp} p_{\perp} + \omega_{\square} p_z, \quad (1)$$

где  $\mathbf{p}$  есть импульс вблизи вейлевских точек:  $\mathbf{p} = \hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{+})$  и  $\mathbf{p} = \hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{-})$ . При  $v > \omega$  гамильтониан (1) описывает анизотропный ВП с наклонным спектром, который и рассматривается в настоящей работе. Наоборот, ситуация, когда  $v < \omega$  соответствует случаю ВП типа-II. В присутствии магнитного и электрического полей  $\mathbf{p}_{\perp} \rightarrow \mathbf{p}_{\perp} + (e/c)\mathbf{A}$  и  $\hat{H} \rightarrow \hat{H} + eE y$ , где мы выбрали следующие направления полей:  $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ ,  $\mathbf{E} = (0, E, 0)$ . Тогда стационарное волновое уравнение может быть записано как

$$\left[ v_{\perp} \sigma_x \left( p_x - \frac{e}{c} H y \right) + v_{\perp} \sigma_y p_y + v_{\square} \sigma_z p_z + e \left( E - \omega_{\perp} \frac{H}{c} \right) y \right] \psi = \varepsilon \psi, \quad (2)$$

где для простоты расчетов используем приближение  $\omega = (\omega_{\perp}, 0, \omega_{\square})$ . Чтобы решить волновое уравнение (2) перейдем в движущуюся со скоростью  $c\tilde{E}/H$  систему отсчета. Этот переход осуществляется с помощью преобразований Лоренца [28, 34]

$$p_{\nu} = \begin{pmatrix} \cosh \theta & \sinh \theta & 0 & 0 \\ \sinh \theta & \cosh \theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tilde{p}_{\mu}, \quad (3)$$

где  $\nu = t, x, y, z$ ,  $\tanh \theta = c\tilde{E}/v_{\perp} H = \tilde{v}_0/v_{\perp} \equiv \beta$ . Тогда для спектра получим

$$\varepsilon_{n, p_x, p_z} = \text{sgn}(n) \sqrt{2\hbar^2 v_{\perp}^2 l_H^{-2} n (1 - \beta^2)^{3/2} + v_{\square}^2 p_z^2 (1 - \beta^2)} + c \frac{E}{H} p_x + \omega_{\square} p_z. \quad (4)$$

1. Для нулевого уровня Ландау мы имеем

$$\varepsilon_{0,p_x,p_z}^{\pm} = \pm v_{\square} p_z \sqrt{1 - \beta^2} + c \frac{E}{H} p_x + \omega_{\square} p_z, \quad (5)$$

где знаки  $\pm$  соответствуют различным точкам Вейля. Если электрическое поле равно

$$E = \frac{H}{c} \left( v_{\square} \sqrt{1 - \frac{\omega_{\square}^2}{v_{\square}^2}} + \omega_{\square} \right), \quad (6)$$

то получаем, что  $\varepsilon_{0,p_x,p_z}^{+} = c \frac{E}{H} p_x + 2\omega_{\square} p_z$  и  $\varepsilon_{0,p_x,p_z}^{-} = c \frac{E}{H} p_x$ . Т.е. для первой точки Вейля движение вдоль магнитного поля сохраняется, а для второй точки это движение исчезает. Это приведет к разрыву замкнутых орбит, обусловленных состояниями типа ферми-дуг.

2. При  $E = \frac{H}{c} (\omega_{\square} - v_{\square})$  происходит коллапс уровней Ландау и энергетический спектр становится полностью непрерывным

$$\varepsilon_{n,p_x,p_z} = c \frac{E}{H} p_x + \omega_{\square} p_z. \quad (7)$$

Заметим, что движение вдоль магнитного поля сохраняется, несмотря на исчезновение уровней Ландау. Это обусловлено наклоном спектра. В изотропном случае этот эффект отсутствует. Кроме того, величина  $(\omega_{\square} - v_{\square})H/c$  по модулю меньше, чем соответствующее поле, необходимое для коллапса уровней Ландау в изотропном ВП.

Заметим, что при  $E = \frac{H}{c} \left( v_{\square} \sqrt{1 - \frac{\omega_{\square}^2}{v_{\square}^2}} + \omega_{\square} \right)$  (что соответствует случаю 1,

рассмотренному в тексте) для эффективной скорости движения вдоль магнитного поля  $\tilde{v}_{\square} = v_{\square} \sqrt{1 - \beta^2}$  имеем  $\tilde{v}_{\square} = \omega_{\square}$ . Это означает, что при этом значении электрического поля происходит фазовый переход между фазами I и II ВП. Можно показать, что не осциллирующая часть плотности состояний имеет вид

$$\rho_0 = \frac{L_x L_z}{(2\pi\hbar)^2} \frac{\tilde{v}_{\square}^3}{\tilde{v}_{\square}^2 (\tilde{v}_{\square}^2 - \omega_{\square}^2)^2} \frac{\varepsilon^3 - (\varepsilon - v_0 p_{x \max})^3}{3eE\hbar}, \quad (8)$$

При  $\tilde{v}_{\square}^2 = \omega_{\square}^2$  плотность состояний имеет сингулярность, как и должно быть при фазовых переходах Лифшица.

Работа поддержана грантами: президента РФ МК- МК-2130.2017.2, РФФИ № 15-02-03311а, главы республики Дагестан (грант за 2016 г.).

### Литература

- [1] Z. Wang, Y. Sun, X.-Q. Chen et. al., Phys. Rev. B **85**, 195320(2012)
- [2] O. Vafek and A. Vishwanath, Ann. Rev. of Cond. Matt. Phys. **5**, 83-112, (2014)
- [3] B. Bradlyn, J. Cano, Z. Wang et. al., Science **353** (2016)
- [4] T. Bzdusek, Q. Wu, A. Ruegg et. al., Nature **538**, 75 (2016)
- [5] А.Г. Аронов, Г.Е. Пикус, ЖЭТФ **51**, 505-516 (1966)
- [6] V. Lukose, R. Shankar, G. Baskaran, Phys. Rev. Lett. **98**, 116802 (2007)
- [7] Peres N. and Castro E. V., J. Phys.: Condens. Matter, **19**, 406231 (2007)
- [8] З.З. Алисултанов, Письма в ЖЭТФ **99**(12), 813 (2014)
- [9] З.З. Алисултанов, Письма в ЖЭТФ **99**(4), 258-262 (2014)
- [10] Z.Z. Alisultanov, M.S. Reis., EuroPhysLett. **113**, 28004 (2016)
- [11] Z.Z. Alisultanov, M.S. Reis, Solid State Communications **234–235**, 26–30 (2016)
- [12] З.З. Алисултанов, Письма в ЖЭТФ **105**(7), 437-441 (2017)
- [13] M.O. Goerbig, J.-N. Fuchs, G. Montambaux, F. Piéchon, Phys. Rev. B **78**, 045415 (2008)

# ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ФЕРРОМАГНЕТИК-ПАРАМАГНЕТИК В ФЕРРОМАГНИТНОМ КОМПОЗИТЕ $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2$ +10wt.%MnAs И $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2$ +15wt.%MnAs ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ ДО 7 ГПа

Р.К.Арсланов<sup>1</sup>, У.З.Залибеков<sup>1</sup>, И.В.Федорченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН,  
367003 Махачкала, Россия

e-mail: [arslanovr@gmail.com](mailto:arslanovr@gmail.com)

<sup>2</sup>ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, 119991  
Москва, Россия

В ферромагнитном композите  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2$ +10wt.%MnAs и  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2$ +15wt.%MnAs с температурой Кюри  $T_c=310$  К измерены температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  и барические зависимости удельного сопротивления  $\rho(P)$  коэффициента Холла  $R_H(P)$ , и намагниченности  $M(P)$ . В  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2$ +10wt.%MnAs и  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2$ +15wt.%MnAs при гидростатическом давлении  $P\sim 3.2$  ГПа обнаружен переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное, а на зависимостях транспортных свойств идентифицирован структурный фазовый переход.

## Введение

Ферромагнитные композиты имеют значительное преимущество по сравнению с хорошо известными Mn-легированной III-V, IV-VI и II-VI группой разбавленных магнитных полупроводников, которые интенсивно изучаются в настоящее время [1,2]. Эти системы, при комнатной температуре обладают ферромагнетизмом, и вызывают значительный интерес, так как они являются потенциальными материалами для спинтроники. Неоднородные композитные системы являются более перспективным с точки зрения их практического применения [3]. Полупроводниковые композитные халькопириты II-IV-V<sub>2</sub> соединений легированные ионами переходных металлов в последнее время интенсивно изучается в [4,5]. Было показано, что магнитное взаимодействие малого радиуса действия, связанное с наличием магнитных кластеров, ответственно за высокотемпературный ферромагнетизм в этих соединениях [6-

8]. Большая растворимость ионов Mn в  $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$  и  $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ , выращенных при термодинамических условиях равновесия и довольно большие значения Mn-ионной проводимости магнитных констант обменного взаимодействия,  $J_{pd} \sim 0.75 \pm 0.08$  eV, указывают, что в этой группе полупроводников можно получить дальнедействующий спонтанный ферромагнетизм. В настоящей работе мы рассматриваем проблему контроля магнитных и транспортных свойств ферромагнитного композита на основе халькопиритных II-IV-V<sub>2</sub> соединений, легированных ионами Mn.

### **Образцы и методика эксперимента**

Измерения проводились на поликристаллических образцах  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2+10wt.\%MnAs$  и  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2+15wt.\%MnAs$  в аппарате высокого давления типа «Тороид» при гидростатическом давлении до  $P \leq 7$  GPa в области комнатных температур при подъеме и сбросе давления. Аппарат «Тороид» помещался в соленоид с напряженностью  $H \leq 5$  kOe. В качестве рабочей ячейки использовалась фторопластовая капсула полезным объемом  $\sim 80$  mm<sup>3</sup>, которая имела 8 электровводов, что позволяло измерять одновременно под давлением удельное сопротивление ( $\rho$ ), коэффициент Холла ( $R_H$ ). Давление контролировалось по манганиновому манометру, отградуированному по нескольким реперным точкам  $V_i$  во всем диапазоне давлений. Более подробно методика и техника эксперимента описаны в работах [4, 5]. Синтез образцов и технологические режимы их выращивания в [6].

Образцы для измерения удельного сопротивления ( $\rho$ ), коэффициента Холла ( $R_H$ ) имели форму параллелепипеда с размерами  $3 \times 1 \times 1$  mm, однородность образцов контролировалась по значениям удельного электросопротивления и коэффициента Холла четырехзондовым методом. Контакты были изготовлены пайкой с помощью свинцово-оловянного припоя. Их линейность контролировалась по вольт-амперным характеристикам (ВАХ). Образцы для измерения намагниченности имели цилиндрическую форму диаметром  $d=1$ mm и высотой  $h=3$ mm. Намагниченность  $M$  измерялась в переменном магнитном поле с частотой  $\omega=700$  Hz ( $H=100$  Oe) [7].

## Измерения намагниченности

Температурная зависимость намагниченности была измерена, в магнитном поле  $H=100$  Oe в диапазоне температур  $270\div 350$  К. Результаты измерений представлены на рис. 1. Зависимость кривой  $M(T)$  указывает на наличие магнитного фазового перехода при 310 К. Температура Кюри  $T_C$ , определялась по точке перегиба кривой  $M(T)$ , то есть, где выполняется условие  $\partial^2 M / \partial T^2 \rightarrow 0$ . Полученные значения  $T_C$  приведены, в таблице 1

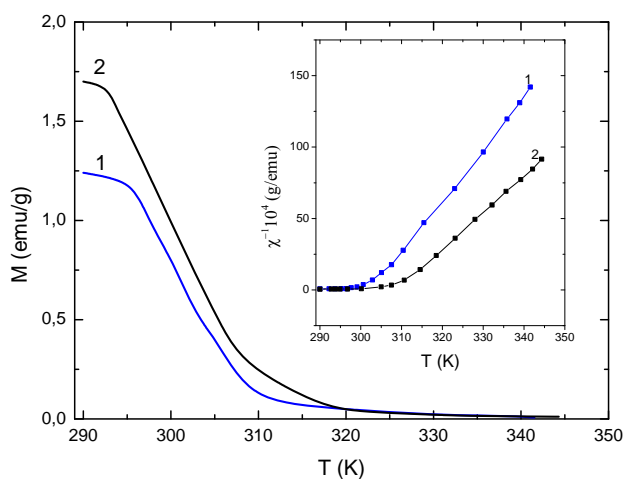


Рис.1. Расчетная зависимость намагниченности  $M(T)$  для образцов:  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2+10wt.\%MnAs$  – кривая 1,  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2+15wt.\%MnAs$  – кривая 2. На врезке экспериментальная зависимость обратной магнитной восприимчивости для этих составов, соответственно.

Значения  $T_C$  не изменяются значительно с количеством ионов Mn в материале. Тем не менее, для образцов с низким и высоким содержанием Mn, небольшое увеличение  $T_C$  может, наблюдаться из-за деформации кластеров MnAs. Скорее всего, основной причиной изменения  $T_C$  является изменение параметра решетки. В [16,17] было показано, что основной причиной является изменение магнитных свойств кластеров MnAs. Магнитная восприимчивость  $\chi = \partial M / \partial H / \partial T = \text{const}$ : может быть рассчитана с использованием данных намагниченности выбранной при постоянной температуре. Зависимость от обратной магнитной восприимчивости показаны (на вставке рис.1) при

температурах выше  $T_C$ , то есть в парамагнитной области должна подчиняться закону Кюри-Вейсса.

$$\chi = [C/(T-\theta)] + \chi_{\text{dia}} \quad (1)$$

где  $C = N_0 g^2 \mu_B^2 S(S+1)/3k_B$

Здесь  $C$  - постоянная Кюри,  $\chi_{\text{dia}}$  - диамагнитный вклад магнитной восприимчивости решетки,  $N_0$  - число ионов на грамм,  $g$ -фактор магнитного иона (для Mn  $g=2$ ),  $S=5/2$  - спин-магнитный момент иона Mn,  $\mu_B$  - магнетон Бора,  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $y_m$  - эффективное содержание магнето-

Таблица I. Магнитные и транспортные параметры исследованных образцов.

№ образцов	Образцы	$T_C$ , К	$C \cdot 10^{-4}$ (emu K/g)	$\theta$ , К	$R_H$ , ( $\text{cm}^3/\text{C}$ )	$\rho$ ( $\Omega \text{ cm}$ )
1.	$\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{GeAs}_2 + 10\text{wt.}\% \text{MnAs}$	310	3.5	308	4.73	2.98
2.	$\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{GeAs}_2 + 15\text{wt.}\% \text{MnAs}$	312	7.0	310	4.3	1.2

активного иона Mn. Экспериментальные данные, полученные в диапазоне температур 270÷350 К были рассчитаны по уравнению (1) предполагая, что диамагнитный вклад в магнитную восприимчивость остается постоянным. Мы использовали значение  $\chi_{\text{dia}}$  для оценки  $\text{ZnGeAs}_2$  равной  $\chi_{\text{dia}} = -2 \cdot 10^{-7}$  emu/g [12]. Из экспериментальной кривой определялись параметры: температура  $\theta$  Кюри-Вейсса и постоянная Кюри  $C$ .

Рассчитанные кривые представлены вместе с экспериментальными данными на Рис. 1. Магнитная восприимчивость образцов хорошо описывается с помощью закона Кюри-Вейсса. Рассчитанные параметры, для всех образцов приведены в таблице I. Полученные значения  $C$  можно использовать для расчета суммы магнето-активных ионов Mn. Есть два возможных объяснения  $y_\theta < y$ , наблюдаемых для образцов. Во-первых, закон Кюри-Вейсса применим для области  $T > T_C$ . Ионы не выровнены вдоль направления поля и их вклад в

магнитную восприимчивость является частичным. Во-вторых, большая доля ионов Mn, присутствующих в материале либо магнито неактивна или имеет состояние заряда, отличное от  $Mn^{+2}$  с высоким спиновым состоянием и полным магнитным моментом,  $J=S=5/2$ . Вторым параметром  $\theta$ , полученным из экспериментальной кривой является температурой Кюри-Вейсса. Близость значений  $\theta$  и  $T_C$  указывают на отсутствие сильных магнитных разупорядочений в образцах.

### Результаты и их обсуждение

Совокупность полученных результатов можно объяснить следующим образом. Характерной особенностью новых композитов является наличие хаотически распределенных ионов переходных металлов, магнитные моменты которых сильно взаимодействуют с магнитными моментами подсистемы дырок (в случае материалов  $p$ -типа). Большие значения констант магнитного обмена свойственные для новых магнитных полупроводников [8], обусловлены химической связью  $p$ - и  $d$  - орбиталей.

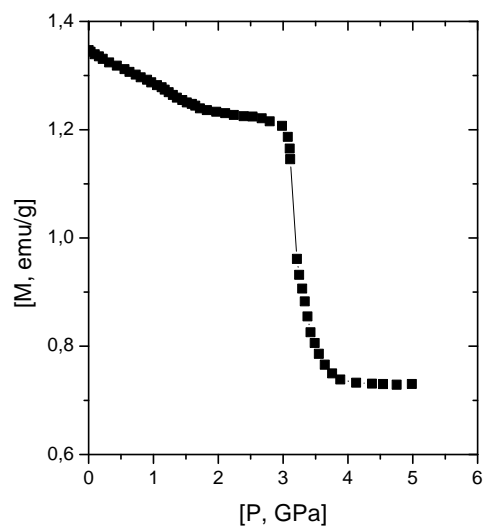


Рис.2. Зависимость намагниченности от давления для  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2+10wt.\%MnAs$ .

Результат измерения намагниченности  $M(P)$  представлен на рис. 2. Как следует из (рис.2.) в области структурных изменений при давлении  $P > 3.2$  GPa наблюдается резкое уменьшение намагниченности, обусловленное магнитным фазовым переходом ферромагнетик-парамагнетик. На рис.3. показаны результаты измерения удельное сопротивление  $\rho(P)$  и коэффициента Холла  $R_H(P)$ . Удельное сопротивление возрастает и при  $P \approx 2$  GPa достигает максимума, затем резко падает при  $P > 3.2$  GPa больше чем на 1 порядок. Коэффициент Холла возрастает до  $P \approx 2$  GPa, затем резко падает при  $P > 3.2$  GPa почти на 1 порядок. В области насыщения при  $P > 4$  GPa  $\rho(P) \approx 0.5$  Ом см,  $n(P) \approx 2 \cdot 10^{17}$  C/cm<sup>3</sup> и  $\mu(P) \approx 2.6$  см<sup>2</sup>Vs<sup>-1</sup> то есть при 3.2 GPa имеет место обратимый структурный фазовый переход полупроводник-металл.

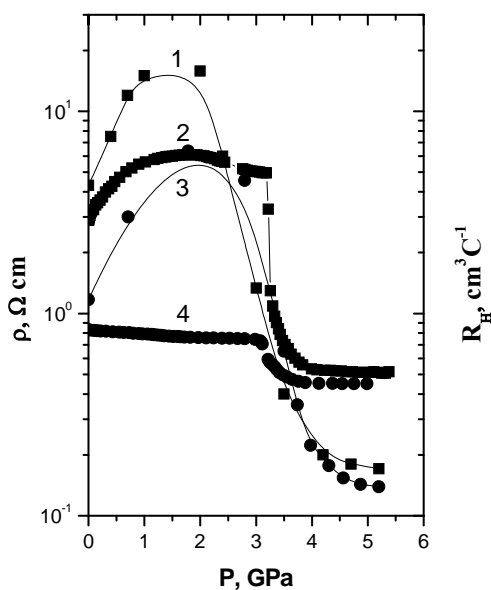


Рис. 3. Зависимости удельного электросопротивления  $\rho(P)$  – кривые 1, 3 и коэффициента Холла  $R_H(P)$  – кривые 2, 4 соответственно для  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2+10wt.\%MnAs$  и  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2+15wt.\%MnAs$  от давления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №16-02-00210) и проекта Президиума РАН 1.11 П «Теплофизика высоких плотностей энергии. Материя при высоких



давлениях. Фундаментальные проблемы удержания и нагрева плазмы в магнитных ловушках».

1. J. Kossut and W. Dobrowolski, Handbook of Magnetic Materials (North-Holland, Amsterdam, 1993), pp. 231–305.
2. W. Dobrowolski, J. Kossut, and T. Story, Handbook of Magnetic Materials (Elsevier, Amsterdam, 2003), Chaps. II–VI, pp. 289–377.
3. T. Dietl, [Nature Mater.](#) **9**, 965 (2010).
4. S. C. Erwin and I. Zutic, [Nature Mater.](#) **3**, 410 (2004).
5. S. Picozzi, *Nature Mater.* **3**, 349 (2004).
6. L. Kilanski, M. Gorska, V. Domukhovski, W. Dobrowolski, J. R. Anderson, C. R. Rotundu, S. A. Varniavskii, and S. F. Marenkin, *Acta Phys. Pol.*, A **114**, 1151–1157 (2008).
7. L. Kilanski, A. Zubiaga, F. Tuomisto, W. Dobrowolski, V. Domukhovski, S. A. Varnavskiy, and S. F. Marenkin, *J. Appl. Phys.* **106**, 013524 (2009).
8. L. Kilanski, M. Gorska, W. Dobrowolski, E. Dynowska, M. Wojcik, B. J. Kowalski, J. R. Anderson, C. R. Rotundu, D. K. Maude, S. A. Varnavskiy, I. V. Fedorchenko, and S. F. Marenkin, *J. Appl. Phys.* **108**, 073925 (2010).
9. L.G.Khvostantsev, L.P.Vereshagin, A.P.Novikov. Device of Toroid type for high pressure generation. *High Temp.-High Pressure*, **9**, 6, 637-639, (1977).
10. I. V. Fedorchenko, A. N. Aronov, L. Kilanski, V. Domukhovski, A. Reszka, B. J. Kowalski, E. Lahderanta, W. Dobrowolski, A. D. Izotov, and F. Marenkin, *J. Alloys Compd.* **599**, 121 (2014).
11. Khosla B. P., Fischer J. B. *Phys. Rev.* **6**, 4073 (1972).

# МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ФРАКТАЛЬНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЁРДЫХ ТЕЛ С ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ И КУБИЧЕСКОЙ СИММЕТРИЕЙ

Д. А. Куликов<sup>1</sup>, А. А. Потапов<sup>2</sup>, А. Э. Рассадин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ЯрГУ им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия, kulikov\_d\_a@mail.ru

<sup>2</sup>ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия, potapov@cplire.ru

<sup>3</sup>НРО РНТОРЭС им. А. С. Попова, Нижний Новгород, Россия, brat\_ras@list.ru

В докладе рост поверхности твёрдого тела рассмотрен на основе теории возмущений для уравнения Кардара-Паризи-Цванга [1]:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{c}{2} \cdot (\nabla h)^2, \quad (1)$$

где  $h$  — высота растущей поверхности,  $c$  — скорость её роста,  $\nabla$  — двумерный градиент. В качестве нулевого приближения выбирается точное решение уравнения (1), а первое приближение подчиняется линейному уравнению переноса с переменными коэффициентами, определяемыми нулевым приближением. Для кубической симметрии подложки нулевое приближение строится из разложения Бесселя-Фубини для уравнения Римана [2], а для гексагональной симметрии — из новых решений уравнения Римана, найденных в [3]. Уравнение же первого приближения решается численно с помощью специальной разностной схемы, предложенной в [2], причём его начальным условием является регуляризованный двумерный фрактальный профиль с соответствующей симметрией. На основе решений уравнений нулевого и первого приближений вычисляется зависимость высоты растущей поверхности твёрдого тела от времени в каждой точке плоскости, перпендикулярной направлению роста, а затем определяется известными методами [4] её фрактальная размерность, которую можно сравнить её оценками по данным сканирующей зондовой микроскопии [4]. В докладе также обсуждена возможность включения в эту процедуру, и, соответственно, в уравнение (1), линейных членов с пространственными производными не только второго, но и четвёртого порядка, имеющих в уравнении Брэдли-Харпера (или обобщённом уравнении Курамото-Сивашинского), которое является модельным уравнением для описания процессов образования неоднородного рельефа поверхности кристалла при ионной имплантации (см. [5] и ссылки там).

## Литература

1. Kardar M., Parisi G., Zhang Y. C. Dynamical scaling of growing interfaces // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 889 - 892.
2. Китаев А.Е., Потапов А.А., Рассадин А.Э. Численно-аналитическое исследование роста фрактальных структур на поверхности кристаллов кубической симметрии // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2016. – Т. 16. – № 1. – С. 7-9.
3. Potapov A.A., Rassadin A.E. The latest achievements in the development of the concept of radio- and optical systems quasiparticle based on Feynman integrals // Proc. SPIE 10342, Optical Technologies for Telecommunications 2016, 1034208 (April 6, 2017). P. 81-91.
4. Потапов А. А. и др. Новейшие методы обработки изображений / Под ред. А. А. Потапова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 496 с.
5. Куликов А.Н., Куликов Д. А. Формирование волнообразных наноструктур на поверхности плоских подложек при ионной бомбардировке // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. – 2012. – Т. 52. – №5. – С. 930–945.

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ $\text{BiFeO}_3$

Каллаев С.Н.<sup>1</sup>, Омаров З.М.<sup>1</sup>, Бакмаев А.Г.<sup>1</sup>, Митаров Р.Г.<sup>2</sup>, Резниченко Л.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия.*

<sup>2</sup>*Дагестанский государственный технический университет, Махачкала, Россия.*

<sup>3</sup>*НИИ физики Южного федерального университета, Ростов на Дону, Россия.  
e-mail: [kallaev-s@rambler.ru](mailto:kallaev-s@rambler.ru)*

**Аннотация.** Исследованы теплоемкость, термодиффузия и теплопроводность мультиферроиков  $\text{Bi}_{1-x}\text{Re}_x\text{FeO}_3$  (Re=La, Eu, Ho;  $x=0$ ,  $x=0.05$ ) в области высоких температур 300-1200К. Обнаружено, что незначительные замещения висмута редкоземельными элементами приводят к заметному увеличению величины теплоемкости в широкой области температур. Показано, что температурная зависимость избыточной теплоемкости обусловлена проявлением эффекта Шоттки для трехуровневых состояний, возникающих вследствие структурных искажений в легированных составах. Установлены доминирующие механизмы теплопереноса фононов в области сегнетоэлектрического и антиферромагнитного фазовых переходов. Определена зависимость средней длины свободного пробега от температуры.

**Введение.** В настоящее время значительный интерес исследователей вызывает класс материалов, которые получили название - мультиферроики. Эти вещества обладают одновременно магнитным и электрическим упорядочением. Современные исследования ряда мультиферроиков указывают на перспективность таких материалов для создания устройств записи/считывания информации, устройств спинтроники и других приборов. К числу таких соединений относится феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$ , в котором в области высоких температур реализуется сегнетоэлектрический (при  $T_c \sim 1083\text{K}$ ) и антиферромагнитный (при  $T_N \sim 643\text{K}$ ) фазовые переходы [1]. Феррит висмута при комнатной температуре имеет пространственную группу  $R3c$ . Кристаллическая структура характеризуется ромбоэдрически искаженной перовскитовой ячейкой, очень близкой к кубу. В области температур ниже точки Нееля  $T_N$  феррит висмута обладает сложной пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа, которая не допускает наличия ферромагнитных свойств [2]. Необходимым условием возникновения магнитоэлектрического эффекта является разрушение его пространственно-модулированной спиновой структуры, которое может быть достигнуто легированием феррита висмута редкоземельными элементами.

Исследованию керамических составов на основе  $\text{BiFeO}_3$  с помощью различных методов посвящено большое количество работ, анализ которых представлен в обзорах [2, 3]. Однако, остается много нерешенных вопросов, связанных с природой фазовых превращений и особенностями поведения физических свойств мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$ , модифицированных редкоземельными элементами. Все это стимулирует дальнейшие подробные исследования мультиферроиков на основе  $\text{BiFeO}_3$ . Теплофизические свойства, и в частности, теплоемкость и ее поведение в широком интервале температур, исследовалось эпизодически, а тепловые транспортные свойства этих материалов, насколько нам известно, вообще не проводилось. Калориметрические исследования в широком температурном интервале позволяют регистрировать аномалии

теплоемкости любой природы и получить важную информацию о природе физических явлений в исследуемых материалах.

В данной работе приведены результаты исследований теплоемкости, термодиффузии и теплопроводности мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.95}\text{Re}_{0.05}\text{FeO}_3$  (где  $\text{Re}=\text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}$ ) в широком интервале температур 120-1200К, включая область антиферромагнитного и сегнетоэлектрического фазового перехода.

**Образцы и эксперимент.** Объектами исследования являлись керамические образцы твердых растворов  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.95}\text{Re}_{0.05}\text{FeO}_3$  (где  $\text{Re}=\text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}$ ). Керамики были получены по обычной керамической технологии путем твердофазного синтеза с последующим спеканием без приложения давления в воздушной атмосфере. Синтез осуществлялся методом твердофазных реакций оксидов высокой чистоты в две стадии с промежуточным помолом и гранулированием порошков. Режимы синтеза: температура первого обжига  $T_1=800^\circ\text{C}$  ( $\tau_1 = 10$  ч), второго -  $T_2=800-850^\circ\text{C}$  ( $\tau_2=5$ ч). Придание порошкам нужных для прессования свойств достигали введением в них пластификатора и последующим гранулированием. Подбор оптимальной температуры спекания произведен путем выбора из различных температур спекания  $T_{\text{сп}}$ , лежащих в интервале  $900^\circ\text{C}-950^\circ\text{C}$ . Полученные твердые растворы обладали достаточно высокими значениями экспериментальной и относительной (89-94)% плотностей и соответствовали предельно достижимым по обычной керамической технологии (90-95)%, что свидетельствует о достаточно хорошем качестве керамик.

Рентгеноструктурный анализ проводился на установке ДРОН-3 в диапазоне температур 300-1000К. Определялся фазовый состав, параметры ячейки, степень совершенства кристаллической структуры при различных температурах. Рентгенофазовый анализ показал, что  $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$  содержит примесные фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , интенсивность спектральных линий которых не превышала 5%, остальные твердые растворы являлись беспримесными.

Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix<sup>®</sup> фирмы NETZSCH. Образец для измерения теплоемкости представлял собой пластину диаметром 4мм и толщиной 1мм. Скорость изменения температуры 5К/мин. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 3%.

Исследования термодиффузии и теплопроводности проводилось методом лазерной вспышки на установке LFA-457 MicroFlash фирмы NETZSCH (Германия). Размеры образца: диаметр 12,5мм и толщина 1мм. Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix<sup>®</sup> фирмы NETZSCH. Скорость изменения температуры 5К/мин.

**Результаты исследований и обсуждения.** На рис. 1 представлены результаты экспериментальных исследований теплоемкости мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{10.95}\text{Re}_{0.5}\text{FeO}_3$  ( $\text{Re}=\text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}$ ) в области температур 120-800К. Как видно из рисунка, на температурной зависимости теплоемкости всех составов наблюдаются  $\lambda$ -аномалия в области температуры антиферромагнитного фазового перехода  $T_N$ . Легирование феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  редкоземельными элементами приводит к увеличению величины теплоемкости в широкой области температур, т.е. наблюдается дополнительная компонента теплоемкости (при  $T \geq 140\text{K}$ ), зависящая от замещающего редкоземельного элемента и температуры (см. Рис.2).

При анализе экспериментальных данных по теплоемкости в широком интервале температур необходимо учитывать ангармонический вклад в фононную теплоемкость. Эту компоненту теплоемкости можно вычислить по экспериментальным данным сжимаемости  $K_T$  и коэффициента теплового расширения  $\alpha$  ( $C_p - C_v = V\alpha^2 T / K_T$ , где  $V$  – молярный объем). Данные по сжимаемости

$\text{BiFeO}_3$  в литературе отсутствуют, поэтому для вычисления ангармонического вклада в фоновую теплоемкость использованы данные коэффициента теплового расширения, измеренные на этих же образцах [4], и модуля объемной сжимаемости керамики  $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$  [5], близкого по структуре  $\text{BiFeO}_3$ . На основании указанных данных ангармонический вклад в фоновую теплоемкость  $\text{BiFeO}_3$  при 300К составил примерно 1 Дж/мольК, т.е. менее одного процента общей теплоемкости. Малая величина ангармонического вклада обусловлена достаточно низким коэффициентом теплового расширения  $\text{BiFeO}_3$ . Поэтому, в силу малости этой величины, при дальнейшем анализе температурной зависимости фоновой теплоемкости различие между  $C_p$  и  $C_v$  можно не принимать во внимание.

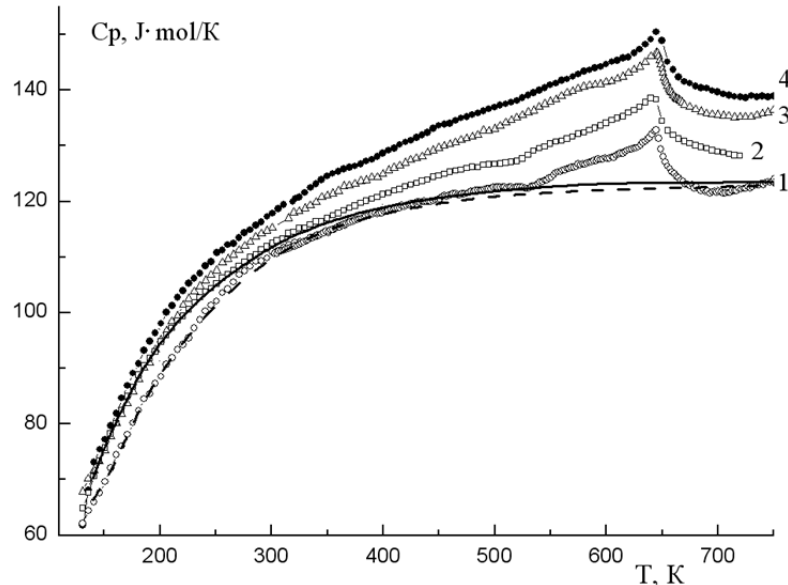


Рис.1. Температурная зависимость теплоемкости  $\text{BiFeO}_3$  (1),  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  (2),  $\text{Bi}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{FeO}_3$  (3) и  $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$  (4). Штриховая и сплошная линии -результат аппроксимация фоновой теплоемкости функцией Дебая для  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.95}\text{Re}_{0.5}\text{FeO}_3$ , соответственно.

В большинстве случаев для количественного анализа температурной зависимости теплоемкости и разделения фоновой и аномальной вкладов используется простая модель, описывающая фоновую теплоемкость функцией Дебая  $C_p^0 \sim D(\Theta_D/T)$ , где  $\Theta_D$ - характеристическая дебаевская температура. Результаты анализа наших данных по теплоемкости  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.95}\text{Re}_{0.5}\text{FeO}_3$  дают величины, соответственно,  $\Theta_D \approx 550\text{K}$  и  $\Theta_D \approx 500\text{K}$ . Известно, что температура Дебая  $\Theta_D$  зависит от величины сил связи между узлами (атомы, ионы) кристаллической решетки. Поэтому, понижение  $\Theta_D$  при замещении ионов  $\text{Bi}$  ионами редкоземельных элементов свидетельствует о том, что силы связи между атомами кристаллической решетки при этом ослабевают.

Результаты расчета фоновой теплоемкости функцией Дебая показаны на рис.1. штриховой линией для  $x=0$  и сплошной - для  $x=0.05$ . Для составов  $\text{BiFeO}_3$ , модифицированных редкоземельными элементами, наблюдается отклонение экспериментальных точек от рассчитанной фоновой теплоемкости, которое свидетельствует о наличии избыточной теплоемкости (рис.2). Избыточная составляющая теплоемкости определялась как разность между измеренной и рассчитанной фоновой (для каждого состава) теплоемкостью  $\Delta C = C_p - C_p^0$ . Температурная зависимость аномальной теплоемкости  $\Delta C(T)$  показана на рис.2. Характер выделенной таким образом теплоемкости позволяет интерпретировать ее

как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний, разделенных энергетическими барьерами  $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  от основного состояния. Это могут быть атомы одного типа или группа атомов, разделенные барьером  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$  и имеющие три структурно-эквивалентные позиции. Трехуровневая система при легировании редкоземельными элементами может возникать вследствие искажения параметров решетки за счет полярных смещений ионов висмута и железа из исходных позиций и изменения угла связи между кислородными октаэдрами  $\text{FeO}_6$  [5].

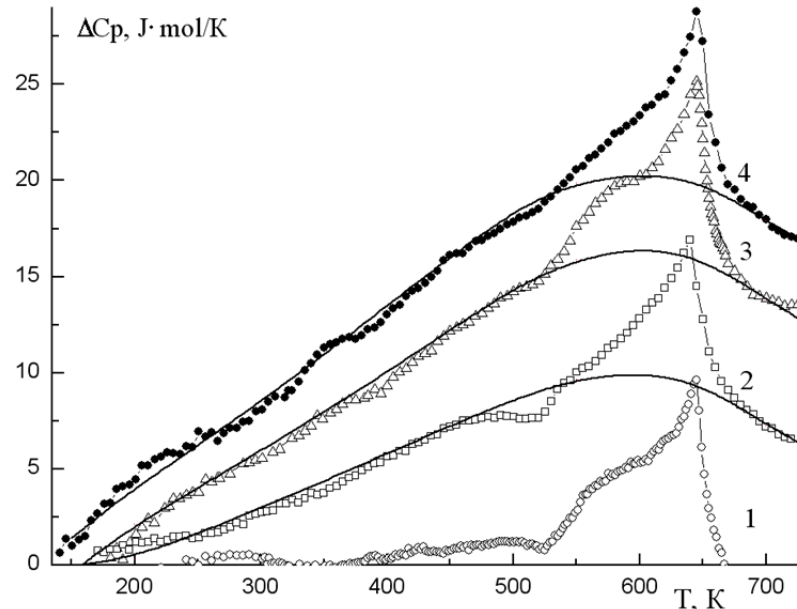


Рис.2. Температурная зависимость аномальной составляющей теплоемкости  $\text{BiFeO}_3$  (1),  $\text{Bi}_{0.950}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  (2),  $\text{Bi}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{FeO}_3$  (3) и  $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$  (4): 1, 2, 3 и 4 – эксперимент; сплошные линии – результат аппроксимации выражением (1).

В общем случае выражение для теплоемкости Шоттки можно получить, дифференцируя среднюю энергию частиц на энергетических уровнях  $\Delta C_p = (kT^2)^{-1} (\langle \Delta E_i \rangle - \langle \Delta E_i \rangle^2)$  [7]. Выражение для теплоемкости Шоттки для трехуровневой модели (для произвольной массы вещества) имеет вид [8]:

$$\Delta C_p = \nu \cdot R \cdot [D_1 \cdot (\Delta E_1/kT)^2 \cdot \exp(-\Delta E_1/kT) + D_2 \cdot (\Delta E_2/kT)^2 \cdot \exp(-\Delta E_2/kT)] / [1 + D_1 \cdot \exp(-\Delta E_1/kT) + D_2 \cdot \exp(-\Delta E_2/kT)]^2, \quad (1)$$

где  $D_1$ ,  $D_2$  – отношение кратностей вырождения уровней,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\nu$  – число молей. Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (1) и экспериментально выделенной избыточной теплоемкости  $\Delta C$ , получены модельные параметры  $D_1, D_2, \Delta E_1$  и  $\Delta E_2$ , которые приведены в Таблице 1. Согласие экспериментально выделенной  $\Delta C(T)$  с расчетной кривой зависимости аномальной теплоемкости от температуры достаточно хорошее (рис.2). В области антиферромагнитного фазового перехода  $T_N$  (Рис.1 и 2) наблюдается характерная  $\lambda$ -аномалия  $C_p(T)$  теплоемкости, которая обусловлена возникновением магнитного упорядочения.

Следует отметить, что в работах [9,10] рассматривался вклад Шоттки, связанный с присутствием малых концентраций редкоземельных элементов в сегнетокерамике  $(\text{Pb}_x\text{La}_{1-x})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$  и монокристаллах  $\text{Cs}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ . Показано, что аномальное поведение теплоемкости в широкой области температур, может быть обусловлено проявлением двухуровневых состояний, которые возникают вследствие искажения структуры при легировании редкоземельными элементами.

Табл.1. Модельные параметры для мультиферроиков  $\text{Bi}_{10.95}\text{Re}_{0.05}\text{FeO}_3$  (Re=La, Eu, Ho), рассчитанные по формуле (1)

	$\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$	$\text{Bi}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{FeO}_3$	$\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$
$D_1$	13.694	30.093	60.742
$\Delta E_1$	0.195eV	0.280eV	0.284eV
$D_2$	0.744	1.850	2.691
$\Delta E_2$	0.014eV	0.092eV	0.081eV

Изменение энтропии, связанное с аномальным поведением теплоемкости, рассчитанное как  $\Delta S(T) = \int \Delta C/T dT$ , показано на рис. 3. Как видно из рис. 3 величина изменения энтропии в области антиферромагнитного фазового перехода  $T_N$  составляет  $\Delta S < 0.1 R$ . Этот факт указывает на то, что основную роль в формировании антиферромагнитной фазы играют процессы типа смещения.

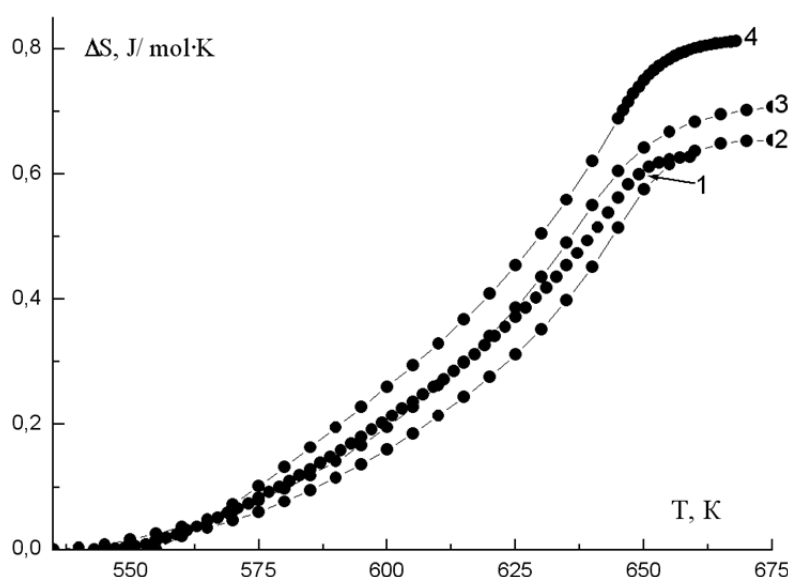


Рис.3. Температурная зависимость аномальной энтропии  $\text{BiFeO}_3$  (1),  $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$  (2),  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  (3),  $\text{Bi}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{FeO}_3$  (4).

Таким образом, результаты исследований показывают, что легирование феррита висмута редкоземельными элементами приводят к появлению дополнительного вклада в теплоемкость в области температур 140-800К, который можно интерпретировать как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний. Легирование редкоземельными элементами приводит к смещению температуры антиферромагнитного фазового перехода  $T_N$  в область высоких температур на величину до  $\sim 2,5\text{K}$ .

**Результаты и обсуждения.** На рис.4 и 5 приведены температурные зависимости термодиффузии  $\eta$  и теплопроводности  $\lambda$  образцов  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  в интервале температур 300-1200К. На зависимостях  $\eta(T)$  и  $\lambda(T)$  наблюдаются заметные аномалии в области температур сегнетоэлектрического  $T_c \sim 1093\text{K}$  и антиферромагнитного  $T_N \sim 643\text{K}$  фазовых переходов.

Для анализа температурных зависимостей теплопроводности и термодиффузии рассчитаем длину свободного пробега фонона, используя известное соотношение  $\eta = (1/3)v_s l_{ph}$  и выражение Дебая для теплопроводности фононов  $\lambda_{ph} = (1/3)C_v v_s l_{ph}$  (где  $\lambda_{ph}$  – теплопроводность,  $C_v$  – теплоемкость единицы объема). Величины  $\eta$ ,  $\lambda_{ph}$  и  $C_p$  ( $C_p \approx C_v$ ) определяются из эксперимента (см. рис. 1 и 2), а данные скорости звука взяты из работы [11]. Независимые оценки  $l_{ph}$  из измерений

теплопроводности и термодиффузии приводят к одной и той же величине  $l_{ph} \sim 4,2$  ангстрем (при  $T > T_N$ ) и ее температурной зависимости, которая представлена на вставке рис.1. Таким образом, можно пренебречь рассеянием фононов на границах кристаллитов, размеры которых порядка нескольких микрон [4], т.к.  $l_{ph} \ll d$ , где  $d$  – средний размер гранул. Отсюда можно предположить, что структурные искажения (т.е. центры рассеяния), ограничивающие длину свободного пробега фононов в мультиферроиках на основе  $\text{BiFeO}_3$ , имеют величину порядка постоянной решетки. В качестве таких центров рассеяния могут выступать локальные искажения решетки, в частности, Ян-Теллеровские по своей природе, искажения кислородных октаэдров  $\text{FeO}_6$ , которые существенно изменяются при фазовых переходах, а также под действием внешних воздействий [12]. Такие искажения могут сыграть существенную роль в ограничении фононного теплопереноса в этих материалах.

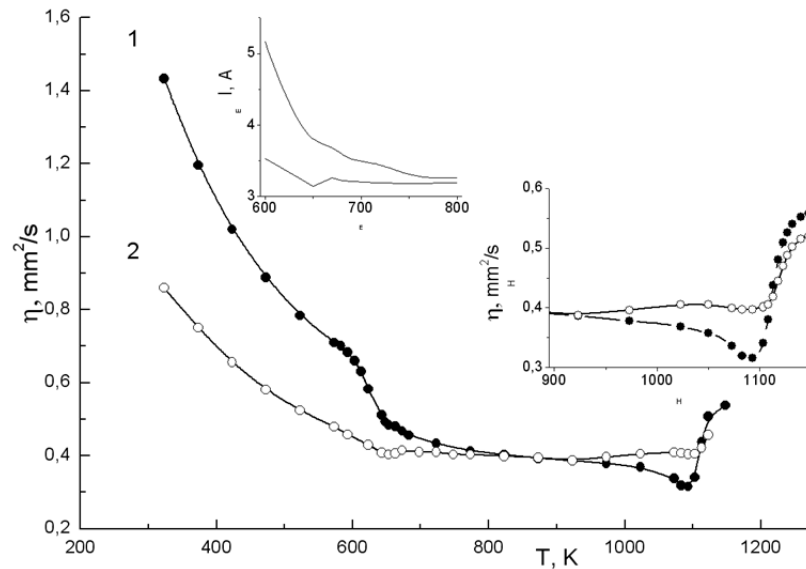


Рис.4. Температурная зависимость термодиффузии  $\text{BiFeO}_3$  (1) и  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ (2). На вставках: температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов в области антиферромагнитного перехода и термодиффузии в области сегнетоэлектрического перехода.

Как видно из рис. 4 видно, в области температур  $T_N < T < T_c$  при нагревании чистого  $\text{BiFeO}_3$  наблюдается небольшое уменьшение термодиффузии, которое может быть обусловлено увеличением центров рассеяния фононов за счет искажений решетки с ростом температуры. Согласно данным по дифракции нейтронов [6] этими центрами могут быть искажения параметров решетки и изменения объема элементарной ячейки, вызванные вращением кислородных октаэдров (угол связи между соседними октаэдрами  $\text{FeO}_6$  увеличивается) и полярными сдвигами ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  от своих исходных позиций по мере приближения к  $T_c$ .

В области сегнетоэлектрического фазового перехода ( $T_c \sim 1093\text{K}$ ) для  $\text{BiFeO}_3$  наблюдается минимум термодиффузии, который является следствием, как изменения скорости звука, так и длины свободного пробега фонона, т.к.  $\eta \sim v_s l_{ph}$ . Известно, что в области сегнетоэлектрического перехода имеет место минимум скорости распространения звука и пик поглощения звука, которое возникает из-за взаимодействия деформации (связанной со звуковой волной), со спонтанной поляризацией (релаксационное поглощение) и взаимодействия звуковой волны с термическими флуктуациями поляризации (флуктуационное поглощение) [13].



Из рисунка 4 видно, что минимум на зависимости  $\eta(T)$  для состава  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  в области сегнетоэлектрического фазового перехода размывается. Это может быть связано с тем, что при замещении висмута лантаном происходит статические искажения решетки, которые вызывают появление локальных деформаций и соответствующей поляризации, связанной с пьезоэлектрическим эффектом. В силу дальнедействующего характера упругих и кулоновских сил наличие деформированных поляризованных областей проявляют себя как внутреннее смещающее электрическое поле, которое размывает переход. Отсюда следует, что легирование лантаном подавляет искажения решетки в области  $T_c$ , связанные со смещениями кислородных октаэдров и ионов Bi и Fe, что приводит к уменьшению рассеяния фононов.

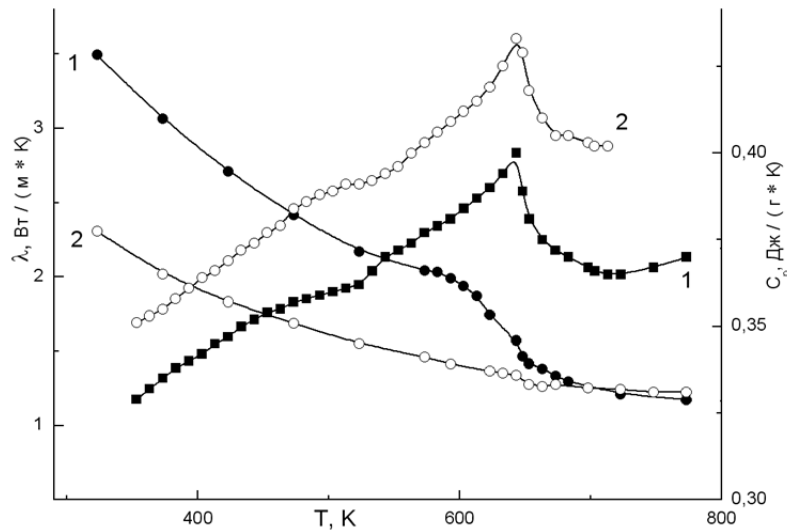


Рис.5. Температурная зависимость теплопроводности и теплоемкости  $\text{BiFeO}_3$  (1) и  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  (2).

При  $T > T_c$  в неполярной  $R\bar{3}m$  фазе октаэдры  $\text{FeO}_6$  становятся регулярными, полярные сдвиги исчезают [6] и происходит резкое сжатие решетки [3,14]. Все это приводит к существенному уменьшению искажений решетки, т.е. центров рассеяния и, соответственно, резкому росту длины свободного пробега фононов и заметному увеличению термодиффузии в области  $T \geq T_c$  (см.рис.1).

Из рис. 4 и 5 видно, что при  $T \leq T_N$  с понижением температуры термодиффузия и теплопроводность образцов растет, что обычно присуще диэлектрическим магнитным материалам и обусловлено резким возрастанием средней длины свободного пробега фононов (см. вставку на рис.4), поскольку переход в магнитоупорядоченную фазу обычно сопровождается снятием искажений Яна-Теллера (ниже  $T_N$  электрон-решеточное взаимодействие подавляется упорядоченной системой спинов) [15] и сжатием решетки [5]. В области антиферромагнитного перехода  $T_N$  состава  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  на зависимостях  $\eta(T)$  и  $\lambda(T)$  наблюдаются минимумы. Появление минимума в феррите висмута легированного лантаном в области перехода  $T_N$  может быть обусловлено уменьшением  $l_{ph}$  вследствие усиления рассеяния фононов на флуктуациях магнитного параметра порядка (из-за наличия спинов у редкоземельных элементов) [16].

Уменьшение величины теплопроводности  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  ниже  $T_N$  (см.рис.2) связано с тем, что появляются дополнительные локальные искажения кристаллической решетки (т.е. центры рассеяния фононов) за счет замещения ионов висмута на ионы большего радиуса лантана.

## Литература

- [1] G. A. Smolenskii and V. M. Yudin, *Sov. Phys. Solid State* 6, 2936 (1965).
- [2] А.П. Пятаков, А.К. Звездин, *УФН* 182,6, 594 (2012).
- [3] Catalan G. and Scott F. // *Adv. Mat.* 2009. 21. P.2463-2481.
- [4] А. А. Амиров , А.Б. Батдалов , С. Н.Каллаев и др., *ФТТ* 51,1123 (2009).
- [5] J. Ronguette, J.Haines, V.Bornand et.al. *Phys.Rev. B* 65, 214102 (2002).
- [6] D.C. Arnold, K.S.Knight, F.D. Morrison et.al. *Phys.Rev.Lett.* 102, 027602 ( 2009).
- [7] R.G.Mitarov, V.V.Tikhonov, L.V.Vasilev et.al. *Phys.St.Sol. (a)*. 30, 457(1975).
- [8] В.П.Жузе. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука. Л.(1973), 304 с.
- [9] С.Н.Каллаев, З.М.Омаров, Р.Г.Митаров и др. *ЖЭТФ*, 138, 475 (2010).
- [10] М.А.Анисимов, В.В. Глушков, А.В. Богач и др. *ЖЭТФ*, 143, 877 (2013).
- [11] Smirnova E.P., Sotnicov A., Kitorov S. Zaitseva N., Schmidt H., Weihnacht M. // *Eur.Phys J.* 2011. B83. P.39-45.
- [12] Radaelli P.G., Marezio M., Hwang Y., Cheong S.W. // *Phys.Rev.* 1996. B.54. P.8992-8995.
- [13] Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. – М.: изд. «Мир», 1975. 398 с
- [14] Selbach S.M., Tybell Th., Einarsrud M.-A., Grande T. // *J. Sol..St. Chem.* 2010. V.183. P.1205-1208.
- [15] Fujshiro H., Sugavara S., Ikebe M. *Physica B.* 2002, V.316-317. P.331-334.
- [16] Ikebe M, Fujshiro H., Konno Y. // *J. Phys.Socie.Jpn.* 1998. V.67. №4. P.1083-1085.

# РЕЛАКСАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЁННЫХ СОСТОЯНИЙ И НЕУПРУГИЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ОБМЕН КОЛЕБАТЕЛЬНЫМИ КВАНТАМИ В ТВЁРДЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

Алиев А. Р., Гафуров М. М., Ахмедов И. Р., Какагасанов М. Г., Алиев З. А.

*Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН  
Махачкала, Россия, E-mail: amilaliev@rambler.ru*

## Аннотация

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния изучены процессы молекулярной релаксации в твёрдых бинарных системах «нитрат – перхлорат» ( $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$ ,  $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$ ), «карбонат – сульфат» ( $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ ), «нитрат – нитрит» ( $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$  и  $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ ). Обнаружено, что время релаксации колебания  $\nu_1(\text{A})$  аниона ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) в бинарной системе меньше, чем в индивидуальном кристалле (нитрате или карбонате). Показано, что увеличение скорости релаксации объясняется наличием в бинарной системе дополнительного механизма релаксации колебательно-возбуждённых состояний аниона. Этот механизм связан с возбуждением колебания другого аниона ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) и «рождением» решёточного фонона. Установлено, что условием реализации такого релаксационного механизма является то, что разность частот указанных колебаний должна соответствовать области достаточно высокой плотности состояний фононного спектра.

## 1. Введение

Исследование процессов молекулярной релаксации методами колебательной спектроскопии даёт богатую информацию о структурно-динамических свойствах конденсированной системы [1]. Такого рода исследования основаны на том факте, что ширины полос в колебательном спектре обратно пропорциональны временам молекулярной релаксации [2]. При этом каждый из релаксационных процессов даёт вклад в общую ширину колебательной полосы. Молекулярная релаксация может быть разделена на ориентационную [3] и колебательную [4]:

$$\delta = \delta_V + \delta_R, \quad (1)$$

где  $\delta$  – ширина колебательной линии;  $\delta_V$ ,  $\delta_R$  – вклады в ширину за счет процессов колебательной и ориентационной релаксации. Процессы колебательной релаксации, в свою очередь, подразделяются на адиабатические и неадиабатические [5]:

$$\delta_V = \delta_{ad} + \delta_{nad}, \quad (2)$$

где  $\delta_{ad}$ ,  $\delta_{nad}$  – вклады в ширину за счет адиабатических и неадиабатических процессов колебательной релаксации. Среди адиабатических наибольшее значение имеют процессы колебательной дефазировки [6]. К неадиабатическим процессам относится релаксация за счет отталкивательных [7], диполь-дипольных [8] и ион-дипольных [9] взаимодействий, а также резонансный обмен колебательными квантами [8] и внутримолекулярный распад колебательных состояний с участием фононов [10]. В последнем случае внутримолекулярная колебательная релаксация рассматриваемой моды сопровождается рождением колебания с меньшей частотой и некоторым возмущением ближайшего окружения.

Учитывая всё это, ширину колебательной полосы можно представить в виде суммы соответствующих вкладов [11 – 14]:

$$\delta = \delta_{dep} + \delta_{dd} + \delta_{id} + \delta_{rep} + \delta_{res} + \delta_{imp} + \delta_R. \quad (3)$$

Здесь  $\delta_{\text{dep}}$  – вклад в ширину спектральной линии за счёт колебательной дефазировки;  $\delta_{\text{dd}}$ ,  $\delta_{\text{id}}$ ,  $\delta_{\text{rep}}$  – вклады за счёт диполь-дипольных, ион-дипольных, отгаливительных взаимодействий;  $\delta_{\text{res}}$  – вклад за счёт резонансной передачи колебательных квантов;  $\delta_{\text{imp}}$  – вклад за счёт процессов внутримолекулярного фононного распада колебательно-возбужденных состояний.

Целью данной работы является анализ и сравнение процессов молекулярной релаксации в индивидуальных кристаллах и бинарных твёрдых системах, а также выявление возможных дополнительных механизмов релаксации колебательно-возбужденных состояний молекулярных ионов в бинарных твёрдых системах по сравнению с индивидуальными кристаллами.

## 2. Объекты исследования

В соответствии с целью в качестве объектов исследования выбраны кристаллические нитрат лития  $\text{LiNO}_3$ , перхлорат лития  $\text{LiClO}_4$ , нитрат натрия  $\text{NaNO}_3$ , перхлорат натрия  $\text{NaClO}_4$ , нитрат калия  $\text{KNO}_3$ , перхлорат калия  $\text{KClO}_4$ , карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , сульфат лития  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , карбонат калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , сульфат калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , нитрит натрия  $\text{NaNO}_2$  и нитрит калия  $\text{KNO}_2$ , а также эквимольные бинарные твёрдые системы нитрат лития – перхлорат лития  $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$ , нитрат натрия – перхлорат натрия  $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$ , нитрат калия – перхлорат калия  $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$ , карбонат лития – сульфат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ , карбонат натрия – сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ , карбонат калия – сульфат калия  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ , нитрат натрия – нитрит натрия  $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$  и нитрат калия – нитрит калия  $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ .

Низкотемпературные фазы нитрата лития и нитрата натрия имеют ромбоэдрическую структуру кальцита, пространственная группа  $R3c - D_{3d}^6$  [15 – 17] (гексагональные решётки  $R3c$  [18]). Низкотемпературная фаза нитрата калия имеют псевдогексагональную орторомбическую структуру арагонита, пространственная группа  $Rnma$  [17], по другим данным ромбическая решётка  $Rmnb$  [18] или  $Rmcsn$  [19 – 21]. Температуры плавления  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KNO}_3$  равны  $T_m(\text{LiNO}_3) = 253 - 254^\circ\text{C}$ ,  $T_m(\text{NaNO}_3) = 306 - 307^\circ\text{C}$  и  $T_m(\text{KNO}_3) = 334.5^\circ\text{C}$  соответственно [15 – 18]. По нашим данным  $T_m(\text{LiNO}_3) = 247.4^\circ\text{C}$  и  $T_m(\text{NaNO}_3) = 304.9^\circ\text{C}$  (рис. 1, 2) [14]. Нитраты натрия и калия переходят в разупорядоченные фазы  $R3m$  при  $T_{\text{str}}(\text{NaNO}_3) = 276^\circ\text{C}$  и  $T_{\text{str}}(\text{KNO}_3) = 128 - 129^\circ\text{C}$ , соответственно [17 – 21]. По нашим данным  $T_{\text{str}}(\text{NaNO}_3) = 271.9^\circ\text{C}$  (рис. 2) [14]. Точечная группа симметрии нитрат-иона зависит от симметрии окружающих его полей [22]. При нарушении плоской структуры  $\text{NO}_3^-$  в результате межмолекулярного взаимодействия в конденсированной среде можно ожидать понижение симметрии по схеме:  $D_{3h} - C_{3v} - C_{2v} - C_s$ . Для максимально симметричного (симметрия  $D_{3h}$ ) свободного нитрат-иона характерны четыре колебания, активные в спектрах комбинационного рассеяния (КР):  $\nu_1(A)$  – валентное полностью симметричное колебание ( $1050 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_2(B)$  – валентное асимметричное колебание ( $800 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_3(E)$  – неплоское деформационное дважды вырожденное колебание ( $1300 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_4(E)$  – плоское деформационное дважды вырожденное колебание ( $700 \text{ см}^{-1}$ ) [11, 22].

Перхлорат лития  $\text{LiClO}_4$  представляет собой бесцветный кристалл гексагонального типа группы  $C_{6v}^4$ , температура плавления которого равна  $T_m = 247^\circ\text{C}$  (по другим данным  $T_m = 236^\circ\text{C}$ ), температура разложения составляет  $400^\circ\text{C}$  [15, 18]. По нашим данным  $T_m(\text{LiClO}_4) = 244.6^\circ\text{C}$  (рис. 1) [14]. Перхлорат натрия  $\text{NaClO}_4$  по известным данным имеет две кристаллические модификации: низкотемпературную орторомбическую ( $D_{2h}^{17} - Cmcm$ ) и высокотемпературную ГЦК ( $Oh^5 - Fm3m$ ), температура перехода равна  $T_{\text{str}}(\text{NaClO}_4) = 306 - 308^\circ\text{C}$ , температура плавления  $T_m = 469^\circ\text{C}$  [15,

18]. По нашим данным  $T_{str}(\text{NaClO}_4) = 308.3^\circ\text{C}$ ,  $T_m(\text{NaClO}_4) = 472.3^\circ\text{C}$  (рис. 2, 3) [14]. Низкотемпературная фаза перхлората калия  $\text{KClO}_4$  имеет орторомбическую структуру типа барита, пространственная группа  $\text{Pnma}$ . При  $T_{str}(\text{KClO}_4) = 300^\circ\text{C}$  происходит переход в кубическую структуру с пространственной группой  $\text{T}^4$  [15]. В расплаве, благодаря сферической симметрии, перхлорат-ион находится в свободном вращении. Отношение к тетраэдрической системе предполагает следующие элементы симметрии: три взаимно перпендикулярные оси второго порядка, четыре оси симметрии третьего порядка и шесть плоскостей симметрии, проходящие через каждые две из четырех осей третьего порядка. Перхлорат-ион  $\text{ClO}_4^-$  (симметрия  $\text{T}_d$ ) характеризуется следующими активными в КР колебаниями:  $\nu_1(A)$  – валентное полносимметричное колебание ( $963\text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_2(E)$  – дважды вырожденное колебание ( $455$ ;  $463$ ;  $467\text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_3(F_2)$  – трижды вырожденное колебание ( $1058$ ;  $1094$ ;  $1110$ ;  $1142\text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_4(F_2)$  – трижды вырожденное колебание ( $619$ ;  $657$ ;  $665\text{ см}^{-1}$ ) [23].

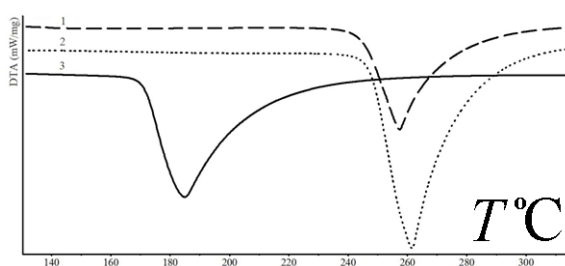


Рис. 1. Кривые ДТА (ДСК)  $\text{LiClO}_4$  (1),  $\text{LiNO}_3$  (2),  $0.5\text{LiNO}_3 - 0.5\text{LiClO}_4$  (3).

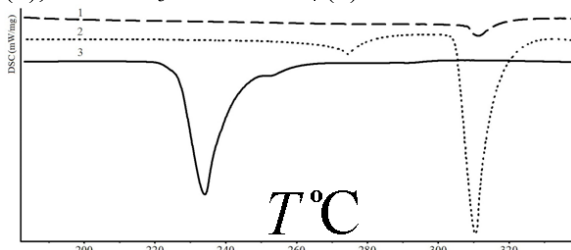


Рис. 2. Кривые ДТА  $\text{NaClO}_4$  (1),  $\text{NaNO}_3$  (2),  $0.5\text{NaNO}_3 - 0.5\text{NaClO}_4$  (3).

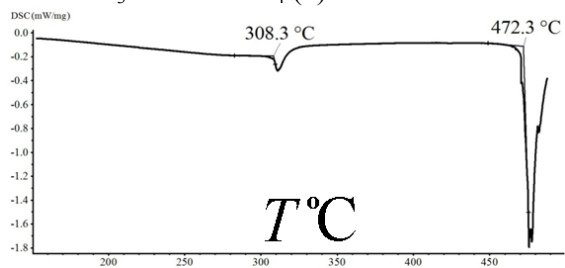


Рис. 3. Кривая ДТА  $\text{NaClO}_4$ .

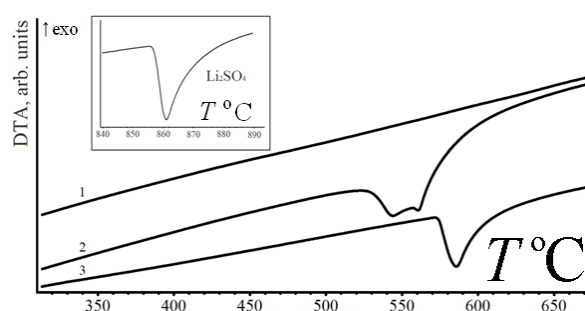


Рис. 4. Кривые ДТА  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1),  $0.5\text{Li}_2\text{SO}_4 - 0.5\text{Li}_2\text{CO}_3$  (2),  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (3).

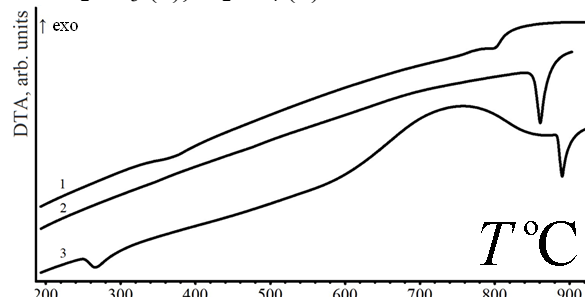


Рис. 5. Кривые ДТА  $0.5\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0.5\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (3).

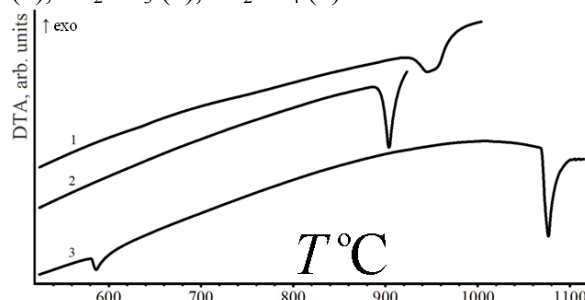


Рис. 6. Кривые ДТА  $0.5\text{K}_2\text{SO}_4 - 0.5\text{K}_2\text{CO}_3$  (1),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (3).

Эквимольная система  $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$  плавится при температуре  $170^\circ\text{C}$  [24], по нашим данным при  $170.9^\circ\text{C}$  (рис. 1) [14]. Эквимольная система  $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$  по данным наших calorimetric measurements (рис. 2) [14] плавится при температуре  $226.5^\circ\text{C}$ .

Карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  представляет собой бесцветный кристалл с моноклинной решёткой пространственной группы  $C2/c$ , температура плавления равна  $T_m = 720 - 732^\circ\text{C}$  [18, 25, 26]. По некоторым данным [25] при  $T_s = 410^\circ\text{C}$  в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  происходит структурный переход, однако мы его не наблюдали (рис. 4). Сульфат лития  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  представляет собой бесцветный кристалл с моноклинной решёткой пространственной группы  $P2_1/c$ . Переход в кубическую форму пространственной группы  $I43m$  происходит при температуре  $T_s = 575 - 586^\circ\text{C}$ , температура плавления равна  $T_m = 858 - 860^\circ\text{C}$  [18, 25, 26]. По нашим данным  $T_s = 574^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 857^\circ\text{C}$  (рис. 4). Бинарная система  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$  имеет температуру плавления  $T_m = 551 - 553^\circ\text{C}$  [25, 26], по нашим данным  $T_m = 550^\circ\text{C}$  (рис. 4).

Карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  представляет собой бесцветный кристалл. При температурах ниже  $350^\circ\text{C}$  [18, 26] существует  $\alpha$ -модификация с моноклинной решёткой пространственной группы  $C2$  или  $Cm$ . В интервале температур  $359 - 479^\circ\text{C}$  существует  $\beta$ -модификация с моноклинной кристаллической решёткой, а выше  $485^\circ\text{C}$  – гексагональная  $\gamma$ -модификация пространственной группы  $P6_3mc$  [18, 26, 27]. Температура плавления равна  $T_m = 850 - 858^\circ\text{C}$  [18, 25 - 27], по нашим данным  $T_m = 852^\circ\text{C}$  (рис. 5). Сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  представляет собой бесцветный кристалл, известный в четырёх полиморфных модификациях. При температурах ниже  $185^\circ\text{C}$  имеет место ромбическая  $\alpha$ -модификация пространственной группы  $Fddd$ . В интервале температур  $185 - 241^\circ\text{C}$  существует ромбическая  $\beta$ -модификация. При температурах  $241 - 597^\circ\text{C}$  устойчива гексагональная  $\gamma$ -модификация пространственной группы  $P6_3mc$ . При температурах выше  $597^\circ\text{C}$  имеет место ромбическая модификация [18]. По данным [25, 26] структурный фазовый переход происходит при  $T_s = 247 - 249^\circ\text{C}$ , по нашим данным  $T_s = 251^\circ\text{C}$  (рис. 5). Температура плавления  $T_m = 884^\circ\text{C}$  [18, 25 - 27], по нашим данным  $T_m = 884^\circ\text{C}$  (рис. 5). Бинарная система  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$  имеет температуру плавления  $T_m = 827 - 830^\circ\text{C}$  [25 - 27], по нашим данным  $T_s = 321^\circ\text{C}$  и  $T_m = 800^\circ\text{C}$  (рис. 5).

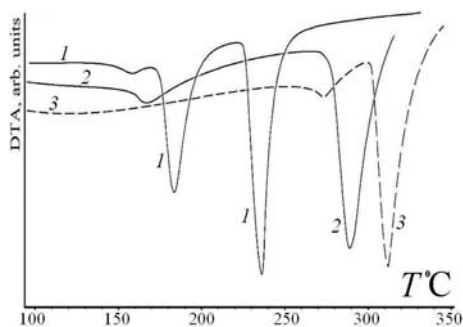


Рис. 7. Кривые ДТА  $0.5\text{NaNO}_3 - 0.5\text{NaNO}_2$  (1),  $\text{NaNO}_2$  (2),  $\text{NaNO}_3$  (3).

Карбонат калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – это бесцветный кристалл моноклинной сингонии пространственной группы  $P2_1/c$ . Переход в гексагональную модификацию происходит при температуре  $T_s = 420 - 422^\circ\text{C}$  [18, 26]. Температура плавления  $T_m = 891 - 905^\circ\text{C}$  [18, 25 - 27], по нашим данным  $T_m = 891^\circ\text{C}$  (рис. 6). Сульфат калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$  есть бесцветный кристалл ромбической сингонии пространственной группы  $Pnam$ . Переход в гексагональную модификацию пространственной группы  $P6_3/mmc$  происходит при  $T_s = 583 - 584^\circ\text{C}$  [18, 25, 26], по нашим данным  $T_s = 581^\circ\text{C}$  (рис. 6). Температура плавления равна  $T_m = 1069 - 1074^\circ\text{C}$  [18, 25 - 27], по нашим данным  $T_m = 1070^\circ\text{C}$  (рис. 6). Бинарная система  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$  имеет температуру плавления  $T_m = 930 - 940^\circ\text{C}$  [25 - 27], по нашим данным  $T_m = 920^\circ\text{C}$  (рис. 6).

Нитрит натрия  $\text{NaNO}_2$  представляет собой бесцветные или слегка желтоватые кристаллы ромбической сингонии, пространственная группа  $\text{Im}2m$ , претерпевает сегнетоэлектрический фазовый переход при  $T_C = 163^\circ\text{C}$  [28] и плавится при  $T_m = 284^\circ\text{C}$  [18]. По нашим данным  $T_C = 160^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 280^\circ\text{C}$  (рис. 7). Эквимольная система  $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ , по данным наших калориметрических измерений (рис. 7), претерпевает два фазовых перехода при  $155^\circ\text{C}$  и  $177^\circ\text{C}$ , плавится при температуре  $232^\circ\text{C}$ . Низкотемпературная фаза нитрита калия  $\text{KNO}_2$  имеет моноклинную структуру, пространственная группа  $\text{P}2_1/m$ , температура плавления  $\text{KNO}_2$  равна  $T_m = 440^\circ\text{C}$  [18].

Эквимольная бинарная система приготавливалась смешиванием предварительно прогретых при температуре  $150^\circ\text{C}$  мелкодисперсных порошков. Полученная смесь медленно нагревалась до температуры, при которой гарантированно расплавятся оба компонента. Затем полученная бинарная система медленно охлаждается и кристаллизуется. В такой системе концентрации анионов совпадают. При этом происходит образование твёрдых растворов замещения и равномерное распределение анионов по кристаллической решётке [29]. Синтез проводился в атмосфере сухого аргона в Аналитическом центре коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН (АЦКП ДНЦ РАН) [14].

### 3. Эксперимент

Дифференциальный термический анализ ДТА (дифференциальная сканирующая калориметрия ДСК) проводился на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter («NETZSCH») при скорости нагрева  $10 - 20 \text{ K/мин}$  в атмосфере аргона в алундовых тиглях (рис. 1 – 7) в АЦКП ДНЦ РАН [14]. Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы «NETZSCH» [14].

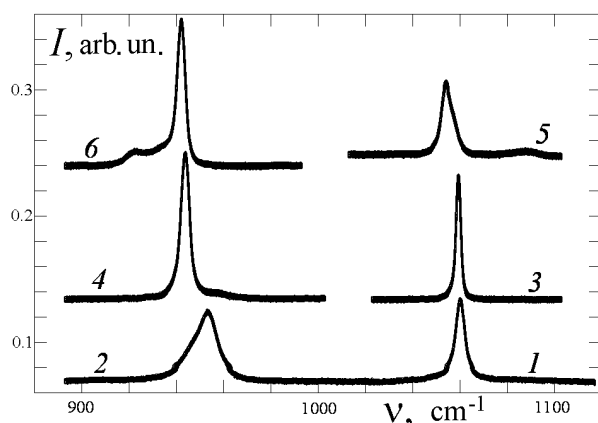


Рис. 8. Спектры КР систем  $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$  при  $T = 75^\circ\text{C}$  (1, 2),  $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$  при  $T = 25^\circ\text{C}$  (3, 4) и  $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$  при  $T = 50^\circ\text{C}$  (5, 6) в области колебаний  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$  (1, 3, 5) и  $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$  (2, 4, 6).

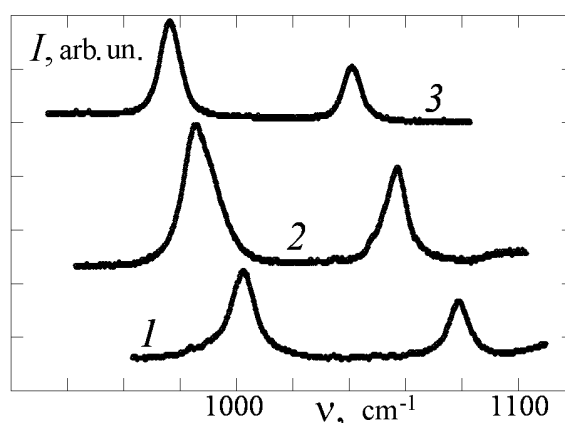


Рис. 9. Спектры КР систем  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$  (1),  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$  (2) и  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$  (3) в области колебаний  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  и  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$  при  $T = 200^\circ\text{C}$ .

Для получения информации о динамических межйонных взаимодействиях нами использован анализ формы контуров колебаний молекулярных анионов в спектрах комбинационного рассеяния (КР) твёрдой системы. Непосредственно из фоновонного спектра получить подобную информацию не представляется возможным. Спектр малых частот высокотемпературных фаз ионных кристаллов, как правило, регистрируется в виде широкой бесструктурной полосы, обусловленной термиче-

ским смешением различных типов (трансляционных, либрационных) внешних колебаний структурных единиц.

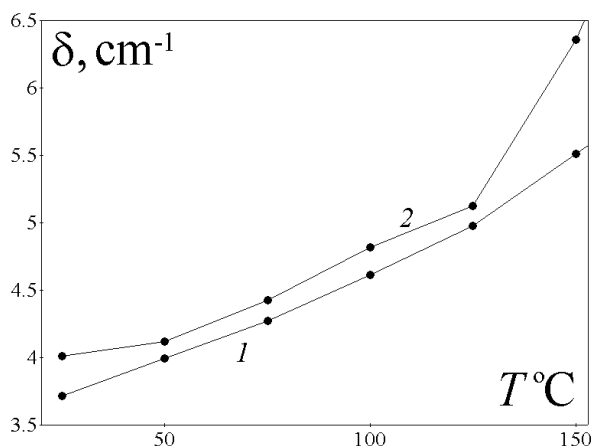


Рис. 10. Температурные зависимости ширины линии КР в области колебания  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$  в  $\text{LiNO}_3$  (1) и в системе  $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$  (2).

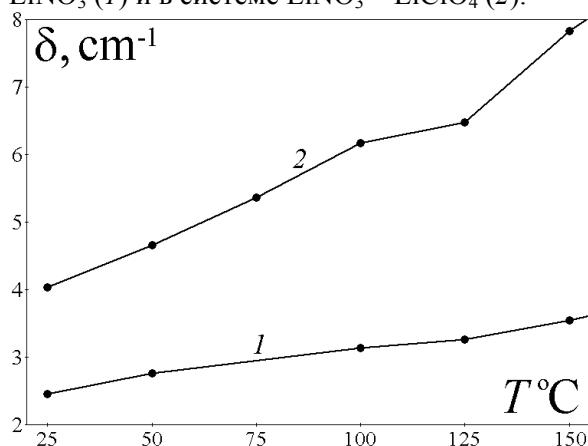


Рис. 11. Температурные зависимости ширины линии КР в области колебания  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$  в  $\text{NaNO}_3$  (1) и в системе  $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$  (2).

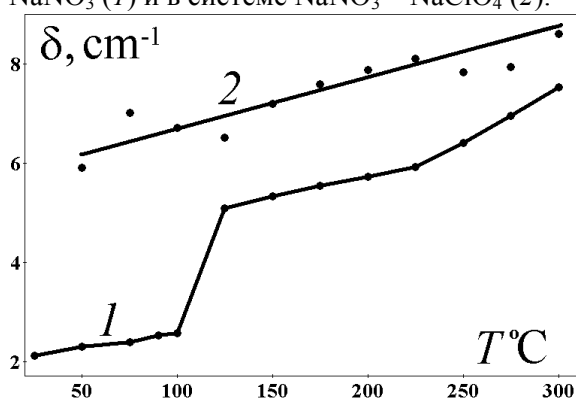


Рис. 12. Температурные зависимости ширины линии КР в области колебания  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$  в  $\text{KNO}_3$  (1) и в системе  $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$  (2).

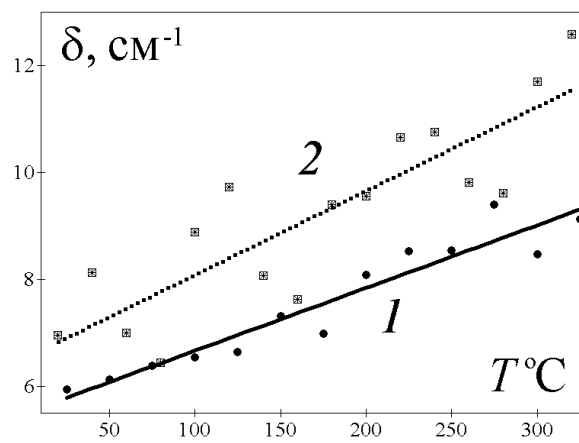


Рис. 13. Температурные зависимости ширины линии КР в области колебания  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1) и в системе  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$  (2).

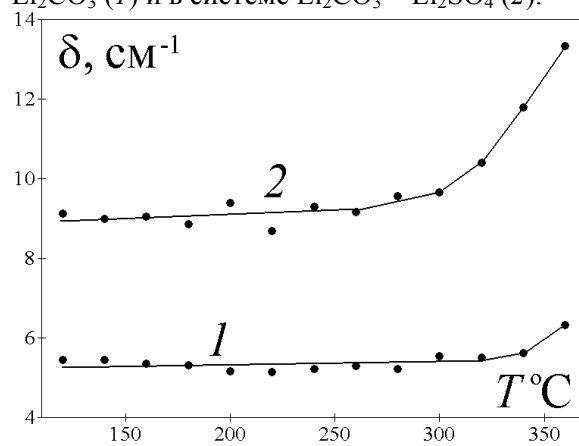


Рис. 14. Температурные зависимости ширины линии КР в области колебания  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1) и в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$  (2).

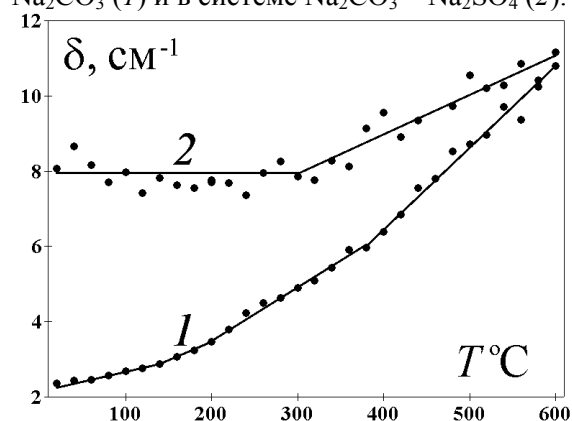


Рис. 15. Температурные зависимости ширины линии КР в области колебания  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  в  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1) и в системе  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$  (2).

Концентрационные изменения состава твёрдой системы также слабо проявляются в спектрах малых частот ионных кристаллов и расплавов, содержащих молекулярные ионы [30]. В то же время, изменения структуры и динамики твёрдой системы



оказывает влияние на колебательные состояния ее структурных единиц и отражается в спектрах инфракрасного поглощения и КР. Поэтому использование колебательных спектров, соответствующих внутренним модам молекулярных ионов, для получения информации о процессах молекулярной релаксации в ионных кристаллах и расплавах представляется вполне обоснованным.

Спектры КР возбуждались излучением аргонового лазера ЛГ-106м-1 с длиной волны  $\lambda = 488$  нм и регистрировались спектрометром ДФС-52М в области колебаний  $\nu_3(\text{NO}_2^-)$ ,  $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$ ,  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ ,  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  от 800 до 1170  $\text{см}^{-1}$  в температурном интервале 20 – 640°C. Ширины входной и выходной щелей монохроматора устанавливались одинаковыми и в зависимости от интенсивности рассеяния выбирались от 100 до 200 мкм. Положения максимумов колебательных полос фиксировались с точностью  $\pm 0.5$   $\text{см}^{-1}$ , а их ширины с точностью  $\pm 0.1$   $\text{см}^{-1}$ . Температура образцов поддерживалась в процессе регистрации спектров с точностью  $\pm 0.5$  К. Методика регистрации и обработки спектров КР подробно описана в [11 – 14].

На рис. 8 показаны спектры КР твёрдых систем  $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$ ,  $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$  в области колебаний  $\nu_1$  анионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ . На рис. 9 показаны спектры КР твёрдых систем  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$  в области колебаний  $\nu_1$  анионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Контуры рассматриваемых колебаний поляризованы (изотропное рассеяние) и потому их формирование всецело можно приписать процессам колебательной релаксации.

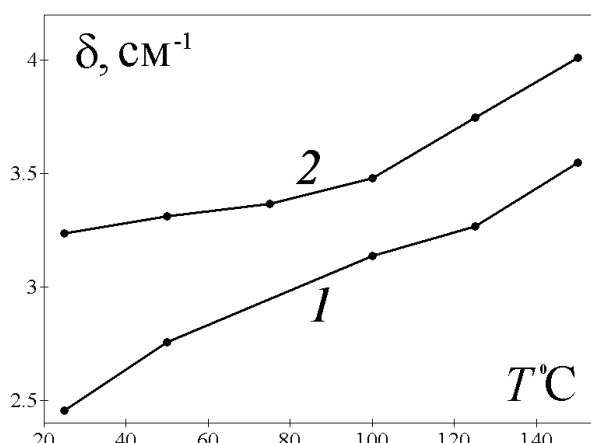


Рис. 16. Температурные зависимости ширины линии КР в области колебания  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$  в  $\text{NaNO}_3$  (1) и в системе  $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$  (2).

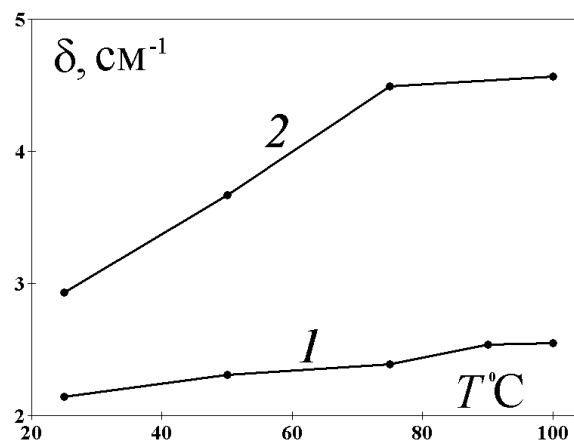


Рис. 17. Температурные зависимости ширины линии КР в области колебания  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$  в  $\text{KNO}_3$  (1) и в системе  $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$  (2).

На рис. 10 – 12 представлены температурные зависимости ширины  $\delta$  контура  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$  в кристаллах  $\text{LiNO}_3$  (1),  $\text{NaNO}_3$  (1) и  $\text{KNO}_3$  (1) и в бинарных системах  $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$  (2),  $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$  (2) и  $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$  (2) соответственно. Сравнение ширины  $\delta$  контура  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$  в бинарных системах с соответствующими данными для кристаллов  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KNO}_3$  показывает, что величины  $\delta$  и скорость температурного уширения значительно выше в спектре КР бинарных систем  $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$  и  $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$  соответственно.

На рис. 13 – 15 представлены температурные зависимости ширины  $\delta$  контура  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  в кристаллах  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1) и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1) и в бинарных системах  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$  (2),  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$  (2) и  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$  (2) соответственно. Сравнение ширины  $\delta$  контура  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  в бинарных системах с соответствующими данными для кристаллов  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  показывает, что величины  $\delta$  и скорость

температурного уширения значительно выше в спектре КР бинарных систем  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$  соответственно.

На рис. 16, 17 представлены температурные зависимости ширины  $\delta$  контура  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$  в кристаллах  $\text{NaNO}_3$  (1) и  $\text{KNO}_3$  (1) и в бинарных системах  $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$  (2) и  $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$  (2) соответственно. Сравнение ширины  $\delta$  контура  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$  в бинарных системах с соответствующими данными для кристаллов  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KNO}_3$  показывает, что величины  $\delta$  и скорость температурного уширения значительно выше в спектре КР бинарных систем  $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$  и  $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$  соответственно.

#### 4. Обсуждение

Попытки связать значения частот полносимметричного валентного колебания нитрат-иона с физическими параметрами одновалентных нитратов делались неоднократно [12]. Температурно-фазовую зависимость частот колебаний можно объяснить в рамках модели, согласно которой причина частотного сдвига связана с изменением равновесных длин связей и ангармоничности соответствующих колебаний сложного иона в результате нарушения теплового баланса [13].

Все перечисленные выше факторы молекулярной релаксации, имеющие место в индивидуальных кристаллах, актуальны и для бинарных твёрдых систем. Надо иметь в виду, что в бинарной твёрдой системе структура исходных кристаллов меняется, и это может сказаться на изменении характеристик соответствующих спектральных переходов. Однако, в бинарных твёрдых системах, имеющих два сорта молекулярных ионов, возможен еще один релаксационный механизм, если различные молекулярные ионы имеют близкие по частотам внутримолекулярные колебания (ВМК). При этом релаксация колебания  $\nu_i$  молекулярного иона одного сорта может сопровождаться возбуждением соответствующего  $\nu_j$  колебания молекулярного иона другого сорта, а разница энергий передаваться фононам решётки. Такой неупругий межмолекулярный обмен колебательными квантами реализуется при условиях:

$$\nu_i > \nu_j, \quad \nu_i - \nu_j < \nu_m = k_B \cdot T_D \cdot (h \cdot c)^{-1} = T_D \cdot 0.6938 \text{ см}^{-1} \text{K}^{-1}, \quad (4)$$

где  $\nu_m$  – максимальная частота фононного спектра в  $\text{см}^{-1}$ ,  $T_D$  – температура Дебая в К. Если  $T_D = 200 \text{ К}$ , то  $\nu_m = 139 \text{ см}^{-1}$ . Обычно для ионных и молекулярных кристаллов  $T_D > 300 \text{ К}$  и, соответственно,  $\nu_m > 208 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому несложно подобрать бинарную твёрдую систему, для которой выполняются условия (4).

Тогда ширину колебательной полосы бинарной твёрдой системы можно представить в виде:

$$\delta = \delta_{\text{dep}} + \delta_{\text{dd}} + \delta_{\text{id}} + \delta_{\text{rep}} + \delta_{\text{res}} + \delta_{\text{imp}} + \delta_{\text{emp}} + \delta_{\text{R}}, \quad (5)$$

$\delta_{\text{emp}}$  – вклад в ширину спектральной линии за счет процессов релаксации колебательно-возбужденных состояний, связанных с неупругим межмолекулярным обменом колебательными квантами.

В бинарных твёрдых системах условие (4) выполняется, если в качестве колебания  $\nu_i$  выбрать  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ ,  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-}) \approx 1040\text{--}1080 \text{ см}^{-1}$ , а в качестве колебания  $\nu_j$  выбрать  $\nu_3(\text{NO}_2^-)$ ,  $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$ ,  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-}) \approx 820\text{--}1005 \text{ см}^{-1}$ , [31 – 33]. Разность частот этих колебаний составляет  $\nu_i - \nu_j \approx 35 - 220 \text{ см}^{-1}$ .

Частоты внешних (фононных) колебаний  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  не превышают 350, 250, 180  $\text{см}^{-1}$  соответственно [22]. Эти значения можно рассматривать как максимальные частоты  $\nu_m$  фононного спектра. Они согласуются с данными о температурах Дебая, которые в ряду нитратов  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  убывает как 446, 375 (367 К [34]), 230 К [22]. Температуры Дебая в ряду перхлоратов  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ , and  $\text{KClO}_4$  убывает как 332, 280, 227 К [35]. Температуры Дебая в ряду сульфатов

$\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  убывают как 705, 521, 481 К [36]. Температуры Дебая карбонатов  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – это величины того же порядка. Температура Дебая для  $\text{NaNO}_2$  есть  $T_D = 333$  К [34]. Температура Дебая  $\text{KNO}_2$  – это величина примерно того же порядка.

Поэтому мы можем считать, что в бинарных твёрдых системах  $T_D > 300$  К и  $\nu_m > 208$   $\text{см}^{-1}$ . При этом разность  $\nu_i - \nu_j$  частот колебаний будет меньше, чем максимальная частота  $\nu_m$  фононного спектра системы и условие (4) окажется выполненным. Следовательно, возможна диссипация колебательной энергии ВМК  $\nu_i$  с последующим возбуждением соответствующего ВМК  $\nu_j$  и рождением решёточного фона, так как разница в частотах указанных ВМК попадает в область достаточно высокой плотности состояний фононного спектра исследуемых кристаллов [37, 38].

## 5. Заключение

Таким образом, установлено, что имеют место факторы, способствующие увеличению скорости релаксации внутримолекулярных колебательных мод в бинарных твёрдых системах по сравнению с индивидуальными кристаллами. По нашему мнению, объяснение данному экспериментальному факту можно найти, если допустить наличие дополнительного механизма релаксации колебательно-возбужденных состояний в бинарных твёрдых системах. При реализации этого механизма возможен обмен колебательными квантами между различными молекулами или молекулярными ионами с близкими значениями частот внутримолекулярных колебаний. Такой неупругий межмолекулярный обмен должен сопровождаться «рождением» решёточного фона, который забирает разницу между энергиями релаксирующего и возбуждаемого колебаний. Поэтому предлагаемый механизм релаксации актуален, когда разность частот этих колебаний меньше, чем максимальная частота фононного спектра системы.

## Список литературы

- [1] Ю.К. Воронько, А.А. Соболев, В.Е. Шукшин. ФТТ **49**, 1871 (2007).
- [2] А.В. Раков. Труды ФИАН СССР **27**, 111 (1964).
- [3] К.А. Валиев, Е.Н. Иванов. УФН **109**, 31 (1973).
- [4] В.Е. Погорелов, А.И. Лизенгевич, И.И. Кондиленко, Г.П. Буян. УФН **127**, 683 (1979).
- [5] С.А. Кириллов. В сб.: Динамические свойства молекул и конденсированных систем / Под ред. А.Н. Лазарева. Наука, Л. (1988). С. 190.
- [6] D.W. Oxtoby. Journal of Chemical Physics **70**, 2605 (1978).
- [7] К.А. Валиев. ЖЭТФ **40**, 1832 (1961).
- [8] К.А. Валиев. Оптика и спектроскопия **11**, 465 (1961).
- [9] К. Сарка, С.А. Кириллов. Украинский физический журнал **26**, 1118 (1981).
- [10] М.А. Иванов, Л.Б. Квашина, М.А. Кривоглаз. ФТТ **7**, 2047 (1965).
- [11] М.М. Гафуров, А.Р. Алиев. Расплавы № 2, 41 (2000).
- [12] А.Р. Алиев, М.М. Гафуров. Журнал физической химии **75**, 477 (2001).
- [13] A.R. Aliev, M.M. Gafurov, I.R. Akhmedov. Chemical Physics Letters **359**, 262 (2002).
- [14] А.Р.Алиев, И.Р.Ахмедов, М.Г.Какагасанов, З.А.Алиев, М.М.Гафуров, К.Ш.Рабданов, А.М.Амиров. ФТТ, 2017, т. 59, № 4, с. 736-740.
- [15] Е.Ю. Тонков. Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении. Наука, М. (1983). 280 с.
- [16] В.Н. Беломестных, А.А. Ботаки. ФТТ **32**, 2829 (1990).
- [17] В.Н. Беломестных, А.А. Ботаки. ФТТ **34**, 261 (1992).
- [18] Химическая энциклопедия. Издательство «Советская энциклопедия», М.: Т. 2 (1990) с. 288-289, 607-608; Т. 3 (1992) с. 182-185, 263.
- [19] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Е.В. Стукова, Cheng Tien, D. Michel. ФТТ **52**, 365 (2010).

- [20] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.А. Шацкая, D. Michel. ФТТ **54**, 594 (2012).
- [21] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.В. Патрушев. ФТТ **55**, 2439 (2013).
- [22] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. ФТТ **55**, 1651 (2013).
- [23] В.Д. Присяжный, В.И. Снежков. Украинский химический журнал **47**, 230 (1981).
- [24] M.M. Markowitz. Journal of Physical Chemistry **62**, 827 (1958).
- [25] C.W. Bale, A.D. Pelton. CALPHAD **6**, 255 (1982).
- [26] Y. Dessureault, J. Sangster, A.D. Pelton. J. Electrochem. Soc. **137**, 2941 (1990).
- [27] D. Lindberg, R. Backman, P. Chartrand. J. Chem. Thermodynamics **39**, 942 (2007).
- [28] В.С. Горелик, А.Ю. Пятышев, А.С. Крылов. ФТТ, 2016, Т. 58, № 1, с. 163.
- [29] Т.Ю. Дробчик, Р.Ш. Халиуллин, В.А. Невоструев. Ползуновский вестник № 2, 92 (2006).
- [30] M.H. Brooker, G.N. Papatheodorou. In: Advances in Molten Salt Chemistry. Volume 5 / Ed. by G. Mamantov. Elsevier, Amsterdam (1983). P. 26.
- [31] К. Кольрауш. Спектры комбинационного рассеяния. ИЛ, М. (1952). 466 с.
- [32] Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. Наука, М. (1970). 559 с.
- [33] The Aldrich Library of Infrared Spectra / Second edition C.J. Pouchert. Aldrich Chemical Company Inc. (1978). P. 292.
- [34] В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева. Известия Томского политехнического университета **307** № 6, 11 (2004).
- [35] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. ФТТ, 2016, Т. 58, № 6, с. 1129 – 1134.
- [36] О.В. Головки. Электронная структура, химическая связь и физико-химические свойства сульфатов щелочных металлов // Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата физ.-мат. наук, Кемерово, Кемеровский государственный университет, 2009, 22 с.
- [37] D.W. James, W.H. Leong. Journal of Chemical Physics **49**, 5089 (1968).
- [38] W.H. Leong, D.W. James. Australian Journal of Chemistry **22**, 499 (1969).

## ГИДРОТЕРМАЛЬНО-ЭКСПЛОЗИВНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ КРАСНОЦВЕТОВ НИЖНЕМЕЛОВОГО ИЗВЕСТНЯКОВОГО МАССИВА ШАЛБУЗДАГ (Ю. ДАГЕСТАН).

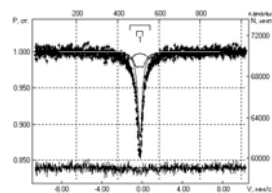
<sup>1,2</sup>Мацапулин В.У., <sup>3</sup>Гусейнов М.М., <sup>1,2</sup>Тулышева Е.В., <sup>1</sup>Исаков С.И.

<sup>1</sup>ФГБУН Институт геологии Дагестанского научного центра РАН, г. Махачкала, Россия. E-mail: [isakov\\_156@mail.ru](mailto:isakov_156@mail.ru)

<sup>2</sup>ФГОИВПО Дагестанский государственный университет, г. Махачкала, Россия.

<sup>3</sup>ФГБУН Институт физики Дагестанского научного центра РАН, г. Махачкала, Россия.

Изучение эндогенных образований в позднекайнозойских породах Дагестана позволило впервые установить три типа вулканогенных процессов проходивших на территории. К ним отнесены: вулканогенно-осадочные, вулканокластические и гидротермально-эксплозивные. Основными признаками гидротермально-эксплозивных образований являются наличие брекчий и частое присутствия красноцветов предметом. В караган-чокракских породах представленных в основном кварцевыми песчаниками, брекчии образуются путем рен. К такому типу эндогенных образований относятся Бугленские карьеры, проявления «Нижнее Казанище», «Буйнакский перевал», долины рек Шура-Озень и Истисув. С ними связаны различные формы красноцветных образований. С брекчиями проявлений «Буйнакский перевал», река Истисув, «Нижнее Казанище» ассоциируют вулканогенный материал. В известняковых меловых породах также впервые установлены эксплозивные проявления: Шалбуздаг, Акуша, Аркасс, Цудахар, в долине реки Аварское Койсу ниже сел. Аракань установлены два проявления эксплозивных процессов. На проявлениях Шалбуздаг, Цудахар устанавливаются красноцветы. Все проявления в известковой толще гораздо масштабнее эксплозий, размещающихся в песчаниках. Брекчии в них характеризуются наличием крупных обломков, вплоть до глыб (0,5×0,5 м). Самым масштабным образованием из них является Шалбуздагский массив (высота более 4400 м). Красноцветы в Южном Дагестане отмечены в Шахдагском и Шалбуздагском массивах. На первом мощность красноцветов составляет порядка 700-800 м, на втором 400 м, но интенсивность ожелезнения на нем гораздо больше. То что эти красноцветы эндогенного происхождения не вызывают сомнений по результатам проведенных исследований этих образований. Кроме того, в геологическом словаре отмечено, что карбонатные красноцветы образуются за счет подтока гидротермальных железистых растворов при формировании известняков. На Шалбуздаге наблюдаются дробленные светло цветные карбонаты, цементирующиеся красноцветными известняками. Это свидетельствуют о том, что при образовании карбонатной толщи происходили эксплозии (взрывы) с изливанием красноцветных растворов. Мёссбауэровские исследования красноцвета «Шалбуздаг-1» показали наличие в них фракций железа в разных минералах. На рисунке приведён пример модельной расшифровки спектра <sup>57</sup>Fe в образце при T=300 К. Спектр представляет собой суперпозицию из парамагнитного синглета с изомерным сдвигом (-0.2297 мм/с) относительно центра тяжести спектра α-Fe и двух симметричных дублетов с квадрупольным расщеплением (-0.2197 и -0.2804 мм/с), говорящих о кубической симметрии окружения ионов железа во всех узлах кристаллической решётки образца «Шалбуздаг-1». В состав образца входят оксиды железа – FeOH-FeOH (59.4 ±10.9%), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (40.1±11.5%) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.6±0.6%) со сверхтонкими полями на ядрах железа 48.92 Тл (Fe<sup>2+</sup>) и 45.61 Тл (Fe<sup>2+3+</sup>) в гетите и магнетите соответственно.



наличие брекчий и частое присутствованных гематитом и магнетипесчаниках, представленных в осками, брекчии образуются путем рен. К такому типу эндогенных Бугленские карьеры, проявления

## ТЕМНЫЕ СОЛИТОНЫ В ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ СВЯЗАННЫХ НЕЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ ШРЁДИНГЕРА

Т.А. Гаджимурадов, А.М. Агаларов, Х.О. Абдуллаев  
Институт Физики ДНЦ РАН, Махачкала 367003, Россия

Введение и постановка задачи. В последнее время, в теории солитонов, возрос интерес к классу решений *тёмных солитонов*, удовлетворяющих ГУ конечной плотности на  $\infty$ . Физические аспекты dark-solitons ( в силу их устойчивости к внешним воздействиям) обусловлены возможностью создания на их основе новых технологий записи и передачи информации. В данной работе рассматриваются *векторные* тёмные солитоны в рамках обобщённой модели связанных нелинейных уравнений Шрёдингера

$$i\partial_t q_j + \partial_x^2 q_j + 2Q(q_1, q_2)q_j = 0, \quad j = 1, 2, \quad (*)$$

где  $Q(q_1, q_2) = a|q_1|^2 + c|q_2|^2 + bq_1q_2^* + b^*q_1^*q_2$  содержит дополнительные (зависящие от фазы) члены, нарушающие  $U(m, n)$ -симметрию ( $m + n = 2$ ). Применительно к оптике  $q_1$  и  $q_2$  - медленно меняющиеся комплексные огибающие электромагнитной волны. Параметры  $a \in R$  и  $c \in R$  характеризуют само- и кроссмодуляции, а параметр  $b \in C$  характеризует эффекты четырёх-волнового смешения.

Метод (Дарбу преобразование). В классификации Фаддеева-Захарова данная модель является вполне интегрируемой, и обладает широким классом точных решений. Для получения локализованных решений эффективным является метод Дарбу преобразования (ДП), отображающего систему (\*) само в себя. Прямое использование ДП не даёт dark-soliton решений ( в связи с возникающими сингулярностями в элементах Дарбу матрицы). Однако удастся построить обобщенное преобразование Дарбу (в предельной форме) для получения решений dark солитонов.

Солитонные решения. Необходимое для ДП затравочное решение может быть выбрано в виде:  $q_1^{\text{seed}} = c_1c_2^*A_1e^{i\theta_1}/c_1^* + \alpha_1A_2e^{i\theta_2}$ ,  $q_2^{\text{seed}} = -c_1A_1e^{i\theta_1} + \alpha_2A_2e^{i\theta_2}$ . Важно, что такая суперпозиция не имеет место в случае  $U(m, n)$ -симметрии. Далее одно-солитонные решения получим первой итерацией ДП:

$$q_1[1] = c_1c_2^*A_1e^{i\theta_1}\psi_1(X)/c_1^* + \alpha_1A_2e^{i\theta_2}\psi_2(X), \quad q_2[1] = -c_1A_1e^{i\theta_1}\psi_1(X) + \alpha_2A_2e^{i\theta_2}\psi_2(X),$$

где  $\psi_j(X) = 1 - B_j[1 - \tanh(X)]$ ,  $X = \xi_j = \mu_{1L}[x + 2(\lambda_1 + \mu_{1R})t + \delta]$  Представленные реше-

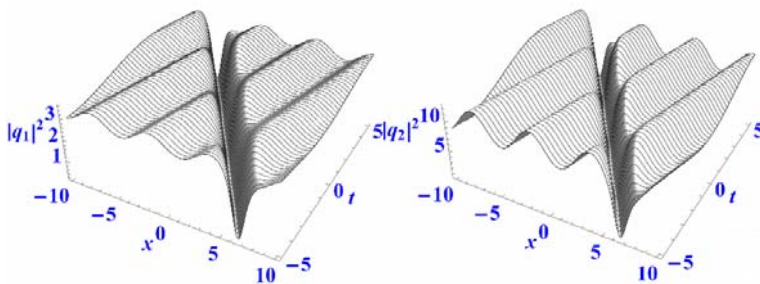


Рис. Динамика векторного односолитонного решения

взаимодействуют упруго.

Отметим, что полученный класс точных векторных решений даёт большую свободу в практических задачах управления dark солитонами в нелинейных средах.

ния обладают осциллирующей фоновой плотностью (см. Рис.), что ранее не встречалось в литературе. Вторая и последующие итерации ДП приводят к двухсолитонным и многосолитонным решениям. Асимптотический анализ двух-солитонного решения показывает, что солитоны в рамках данной модели

## ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ В INSB И INAS

М.М. Гаджиалиев, З.Ш. Пирмагомедов, Т.Н. Эфендиева

*Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия*

e-mail:maggadj@rambler.ru

Вычислению времени релаксации ( $\tau$ ) для различных механизмов рассеяния посвящено много теоретических и экспериментальных работ, в частности [1,2,3,4,5,6]. Точное экспериментальное определение зависимости  $\tau$  от энергии дает возможность ввести  $\tau$  в кинетическое уравнение.

В работе [1] дана зависимость  $\tau$  от энергии для основных механизмов рассеяния:

$$\tau(\varepsilon) = \tau_0(T) \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right)^{\gamma - \frac{1}{2}}$$

где  $\tau_0$  и  $\gamma$  определяют отдельные механизмы рассеяния: при рассеянии на акустических фоновых  $\gamma = 0$ , при рассеянии на ионах примеси  $\gamma = 2$ .

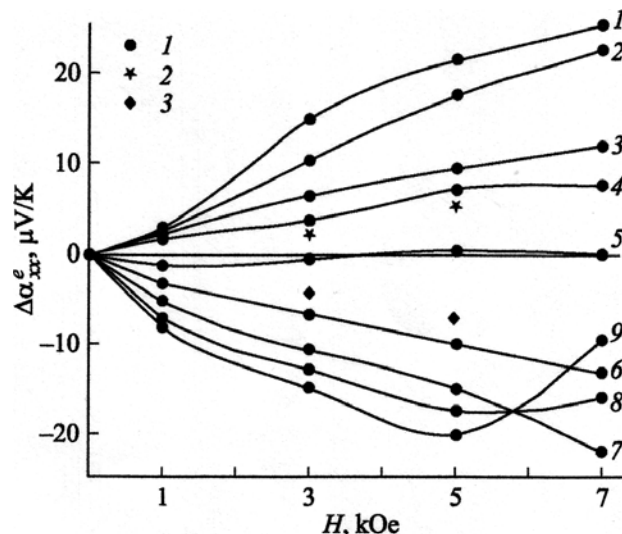
Согласно теории [1] электронная доля термоэдс в слабом магнитном поле  $\Omega\tau < 1$  (где  $\Omega$  - циклотронная частота,  $\tau$  - время релаксации импульса электрона) увеличивается, если  $\tau$  уменьшается с увеличением энергии электрона (рассеяние на акустических фоновых), и уменьшается, если  $\tau$  увеличивается с ростом энергии электрона (рассеяние на ионизированных атомах примеси).

В работе [2] была исследована термоэдс n-InSb с  $n \cong 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  в слабом поперечном магнитном поле до 7кОе. Как видно из рисунка 1 что, термоэдс растет с полем при температуре

выше 56К, а при температуре ниже этой температуры термоэдс с полем уменьшается. На рисунке по оси ординат разность термоэдс с полем  $\alpha(H)$  и без поля  $\alpha(0)$ , а по оси абсцисс магнитное поле. Согласно теории [1] эксперимент показывает, что при температуре близкой к 56К время релаксации электронов в антимониде индия не зависит от энергии.

Из рисунка 1 видно, что согласно кривым 8 и 9, термоэдс в поле выше 5кОе начинает расти после насыщения. Это обусловлено увеличением подвижности носителей тока при этих температурах, что приводит, согласно теории [1], к росту электронной доли термоэдс.

С целью исследования зависимости  $\tau$  от энергии в арсениде индия проводились исследования на монокристаллах InAs, выращенных по методу Чохральского и



*Рис.1. Температурные и магнетопольные зависимости термоэдс n-InSb с  $n = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  в поле до 7 кОе при температурах (К): 1 — 120, 2 — 100, 3 — 80, 4 — 60, 5 — 56, 6 — 42, 7 — 30, 8 — 22, 9 — 4.8. Точки 2  $\Delta\alpha_{xx}$  образца с  $n = 1.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 60 \text{ К}$ , а точки 3 получены при  $T = 42 \text{ К}$*

легированных теллуrom, с концентрацией  $1,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Подвижность электронов  $9750 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  при  $T < 130 \text{ К}$  дает возможность считать интервал полей в котором проводились измерения термоэдс областью слабых магнитных полей ( $\Omega\tau \cong 0,6$ ).

На рис.2 представлены результаты изменения разности термоэдс в поле  $\alpha_H$  и без поля  $\alpha_0$  в зависимости от поперечного магнитного поля ( $0 \div 8$ ) кЭ при разных температурах в интервале ( $30 \div 120$ ) К.

Как видно из рисунка в слабом магнитном поле термоэдс при температурах 103 К, 110 К и 120 К растет с полем до полей  $\sim 5$  кЭ (что согласно теории [1] вызвано уменьшением  $\tau$  с ростом энергии электрона (область рассеяния на акустических фонах), а при дальнейшем росте поля выше 5 кЭ стремится к насыщению.

При температурах 95 К, 78 К, 47 К и 37 К термоэдс уменьшается с полем (что указывает согласно [1] на то, что  $\tau$  увеличивается с ростом энергии электрона – рассеяние на ионах примеси) до 4 кЭ, а в полях выше этого значения стремится к насыщению в сильном магнитном поле ( $\Omega\tau \cong 1$ ).

Найдено что в области температур ( $95 \div 110$ ) К  $\tau$  практически не зависит от энергии. По величине насыщения термоэдс в сильном поле,  $\alpha_\infty$  по методике, предложенной в работе [7] были вычислены эффективные массы электрона  $m_x$  для двух температур 110 К и 47 К. Эти величины  $m_x = 0,04m_0$  и  $m_x = 0,042m_0$  для температур 110 К и 47 К соответственно, согласуются с литературными данными [7].

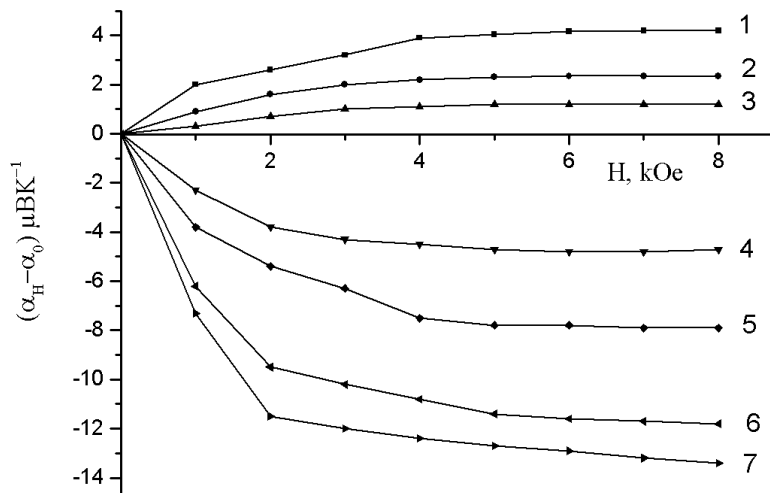


Рис.2. Температурная зависимость термоэдс арсенида индия электронного типа с  $n = 1,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  в поперечном магнитном поле при  $T, \text{ К}$ : 1 - 120; 2 - 110; 3 - 103; 4 - 95; 5 - 78; 6 - 47; 7 - 37

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

- [1] Б.М. Аскеров // Теория явлений переноса в полупроводниках. – Баку: АН. АЗ. ССР, 1963.
- [2] М.М. Гаджиалиев, З.Ш. Пирмагомедов, Т.Н. Эфендиева // ФТП. – 2014. – 48. – № 9. – С. 1169.
- [3] F. Seitz // Phys. Rev. – 1948. – V. 73. – P. 549.
- [4] Б.И. Давыдов, И.М. Шмушкевич // УФН. – 1910. – 24. – С. 21.
- [5] Б.И. Давыдов, И.М. Шмушкевич // ЖЭТФ. – 1940. – 10. – С. 1043.
- [6] С. Erginsoy // Phys. Rev. – 1950. – V. 79. – P. 1013.
- [7] Л.Л. Коренблит, Д.В. Машовец, С.С. Шалыт // ФТТ. – 1964. – 6. – С. 559.



## УФ АССИСТИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

Абдуев А. Х.,<sup>1</sup> Асваров А. Ш.,<sup>1</sup> Ахмедов А.К.,<sup>1</sup> Беляев В.В.,<sup>2</sup> Эмиров Р.М.<sup>3</sup>

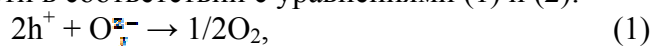
<sup>1</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН,  
Махачкала, Россия, cht-if-ran@mail.ru

<sup>2</sup> Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

<sup>3</sup> Московский государственный областной университет, Москва Россия

Промышленное формирование прозрачных электродов для различных электронных устройств (ЖК экраны, солнечные преобразователи, светодиоды и т.д.) как правило предполагает магнетронный синтез прозрачных проводящих слоев (ТСО, transparent conductive oxide) на аморфных подложках (стекло, полимерные пленки) при относительно низких температурах. При этом формируются поликристаллические слои с характерной столбчатой структурой, и как следствие, с низкой подвижностью носителей заряда [1]. В последние годы заметно активизировались исследования, направленные на разработку альтернативных материалов и технологий синтеза прозрачных электродов для различных приложений. (см., напр., [2]). Заметное место в ряду этих исследований занимает поиск резервов для улучшения характеристик слоев ТСО на основе доступного коммерчески привлекательного оксида цинка [3-5]. Такими резервом является, в частности, формирование структурно однородных слоев на основе оксида цинка из потока реагентов с избыточным содержанием паров металла, путем магнетронного распыления металло-керамических мишеней ZnO:Ga-Zn [6], а также композиционных мишеней на основе системы ZnO:Ga-C [7]. При этом, за счет снижения потенциальных барьеров на границах зерен, растет подвижность носителей заряда в слоях, в то же время формирование дополнительных донорных центров на основе кислородных вакансий способствует росту их концентрации.

Известно [8], что создание кислородных вакансий в слоях ZnO может быть достигнуто также в результате десорбции кислорода или фотолиза при УФ облучении поверхности в соответствии с уравнениями (1) и (2):



В [9] приведены результаты сравнительных исследований структуры и электрических свойств слоев, синтезированных в условиях избыточного давления паров Zn, а также слоев, полученных при ассистировании процесса роста УФ излучением. Показано, что в обоих случаях формирование слоев протекает при избыточном содержании цинка на поверхности роста. В этих исследованиях осаждение велось на подложки, плоскость которых была перпендикулярна плоскости распыляемой мишени и не подвергалась бомбардировке отрицательными ионами кислорода. В работе [10] показано, что УФ обработка слоев, полученных золь-гель методом, приводит к снижению их удельного сопротивления.

В настоящей работе изучены характеристики слоев ZnO, легированного галлием (далее, ZnO:Ga), осажденных методом магнетронного распыления на постоянном токе на подложках, которые многократно проходили над плоскостью распыляемой керамической мишени, т.е. специальных мер по предотвращению нежелательной ионной бомбардировки не предпринималось. Выполнены сравнительные исследования микроструктуры, оптических и электрических характеристик слоев ZnO:Ga, синтезированных при ассистировании процесса роста ультрафиолетовым излучением и без ассистирования.

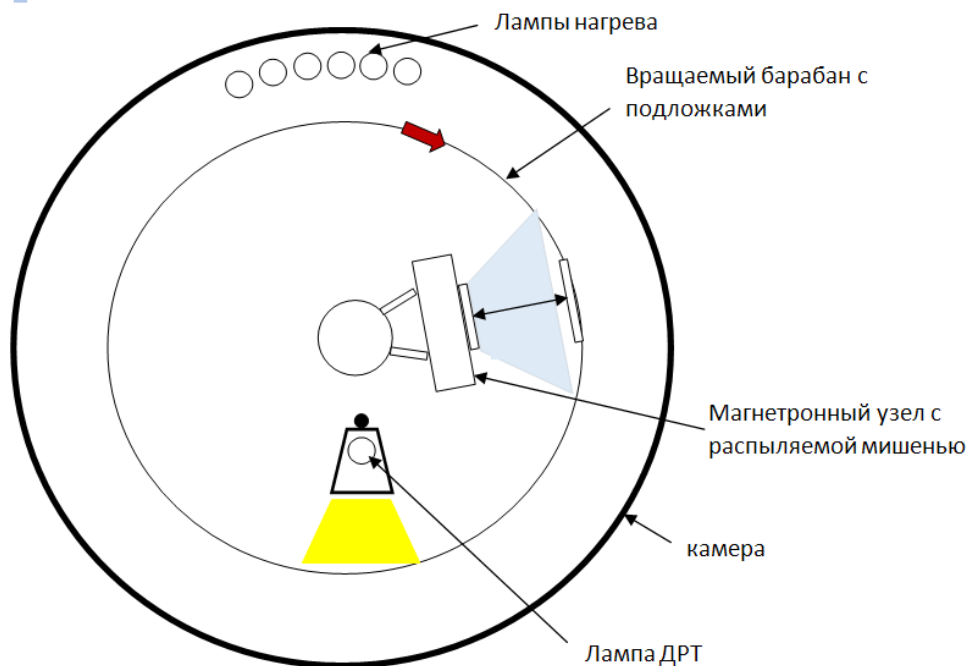


Рис. 1. Схема установки магнетронного распыления с УФ ассистированием.

Схема эксперимента приведена на рисунке 1. Синтез слоев осуществлялся методом магнетронного распыления на постоянном токе керамической мишени ZnO с уровнем легирования галлием 3 ат.% (ОАО «Полема», г. Тула) в атмосфере Ar (99.999%) (распылительная установка «Магнетрон», г. Воткинск, СССР). Предварительно очищенные подложки (предметное стекло СП-7102 и полоски окисленного с поверхности кремния КЭФ) устанавливались на вращающемся металлическом барабане, косвенный нагрев которого до требуемой температуры осуществлялся с помощью трубчатых инфракрасных ламп. Для ультрафиолетового ассистирования (УФА) процесса роста слоев использовалась ртутная лампа ДРТ-240, расположенная сразу вслед за магнетронным распылительным узлом по направлению вращения барабана. Перед каждым циклом осаждения слоев проводилось предварительное распыление мишени на заслонку в течение 10 минут. Время осаждения для всех слоев было одинаковым и составляло 120 минут. В проведенном эксперименте было установлено, что при распылении мишени в режиме стабилизации тока напряжение разряда зависит от того включен или нет источник УФ излучения внутри распылительной камеры. При включенной УФ лампе напряжение разряда после 10 минутной «тренировки» устанавливалось на уровне 325 В, тогда как при распылении мишени в обычных условиях (без УФА) напряжение разряда стабилизировалось на уровне 310 В. В таблице 1 обобщены данные по технологическим условиям роста тонкопленочных образцов.

**Таблица 1**

Условия процесса роста слоев ZnO:Ga\*

Номер образца	$P_{Ar}$ , Па	$j$ , mA/cm <sup>2</sup>	$U$ , В	$T_n$ , °C	УФА
S-1	0.5	10	310	60	Нет
S-2			325	60	Да
S-3			310	250	Нет
S-4			325	250	Да

\* где  $P_{Ar}$  – рабочее давление газа аргона,  $j$  – плотность тока магнетронного разряда,  $U$  – напряжение магнетронного разряда,  $T_n$  – температура подложки

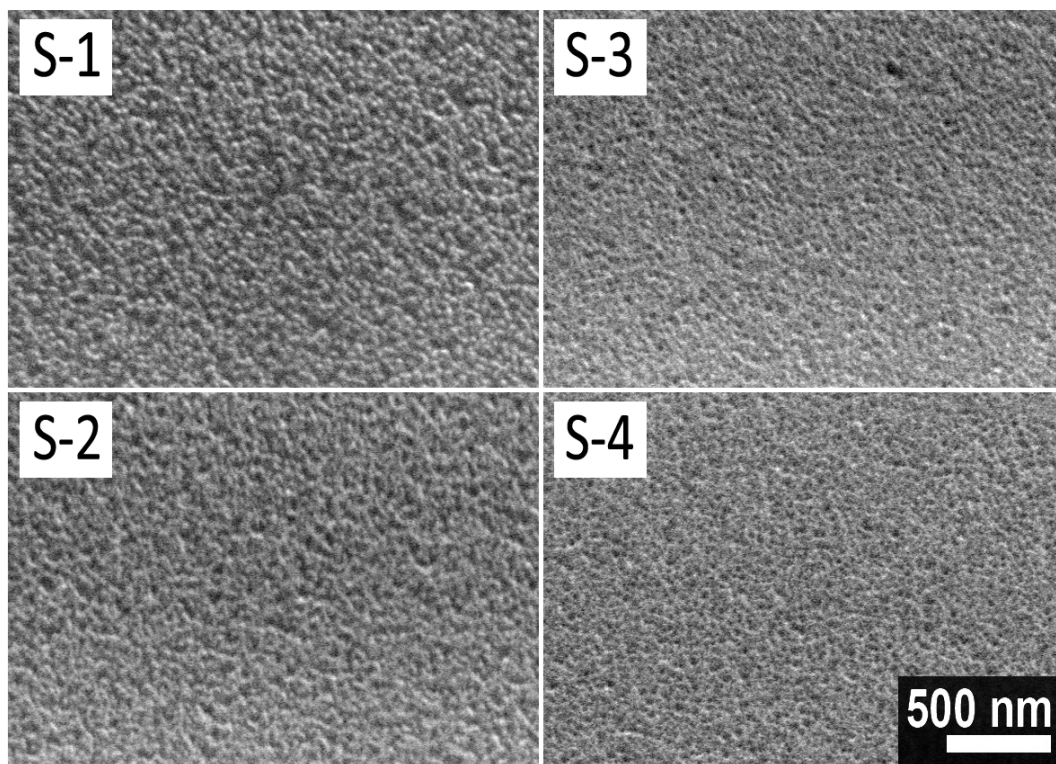


Рис. 2. Микрофотографии поверхности слоев ZnO:Ga, напыленных при 60°C (S-1 и S-2) и 250°C (S-3 и S-4) без (S-1 и S-3) и с УФА (S-2 и S-4).

Таким образом было синтезировано четыре набора тонкопленочных образцов: два – при температуре  $T_n = 60^\circ\text{C}$  (образцы S-1 и S-2) и два – при температуре  $T_n = 250^\circ\text{C}$  (образцы S-3 и S-4). При этом образцы S-4 и S-2 были получены в условиях УФА.

На рисунке 2 показаны микрофотографии поверхности слоев ZnO:Ga (SEM Leo-1450, Carl Zeiss, Германия). Все полученные образцы характеризуются мелкозернистой структурой с малым рельефом поверхности. При этом можно видеть, что температура роста оказывает более значительное влияние на морфологию слоев, нежели УФ ассистирование процесса роста. В обоих случаях с увеличением температуры подложки наблюдается сглаживание рельефа поверхности формируемой пленки ZnO:Ga. Исследование поперечных сколов полученных слоев показало, что при увеличении температуры структура слоев становится более упорядоченной, в результате чего формируются более плотные и гладкие слои. Необходимо отметить, что толщина слоев растет при включении УФ ассистирования (см. таблица 3), что может быть обусловлено ростом напряжения разряда при стабильном токе за счет роста дефицита кислорода в зоне эрозии мишени и, следовательно, в разрядном промежутке.

Рентгеноструктурный анализ слоев (дифрактометр Empyrean, PANalytical B.V., Нидерланды), синтезированных на стеклянных подложках, показал, что все слои имеют поликристаллическую структуру (рисунок 3). Наблюдаемое доминирование дифракционного пика (002) означает, что слои имеют аксиальную текстуру с ориентацией оси  $c$  по нормали к поверхности. Было обнаружено, что интенсивность рефлекса (002), его угловое расположение и уширение зависят от температуры осаждения слоев и наличия УФА в процессе роста слоев. При температуре подложки  $T_n = 60^\circ\text{C}$  УФ ассистирование процесса роста приводило к снижению интенсивности основного рефлекса и его сдвигу в сторону больших углов  $2\theta$  (вставка  $a'$  рисунка 3), что свидетельствует о формировании внутри кристаллитов значительного

количества статических микроискажений (атомов внедрения и/или вакансий) и снижении сжимающих макронапряжений в пленке.

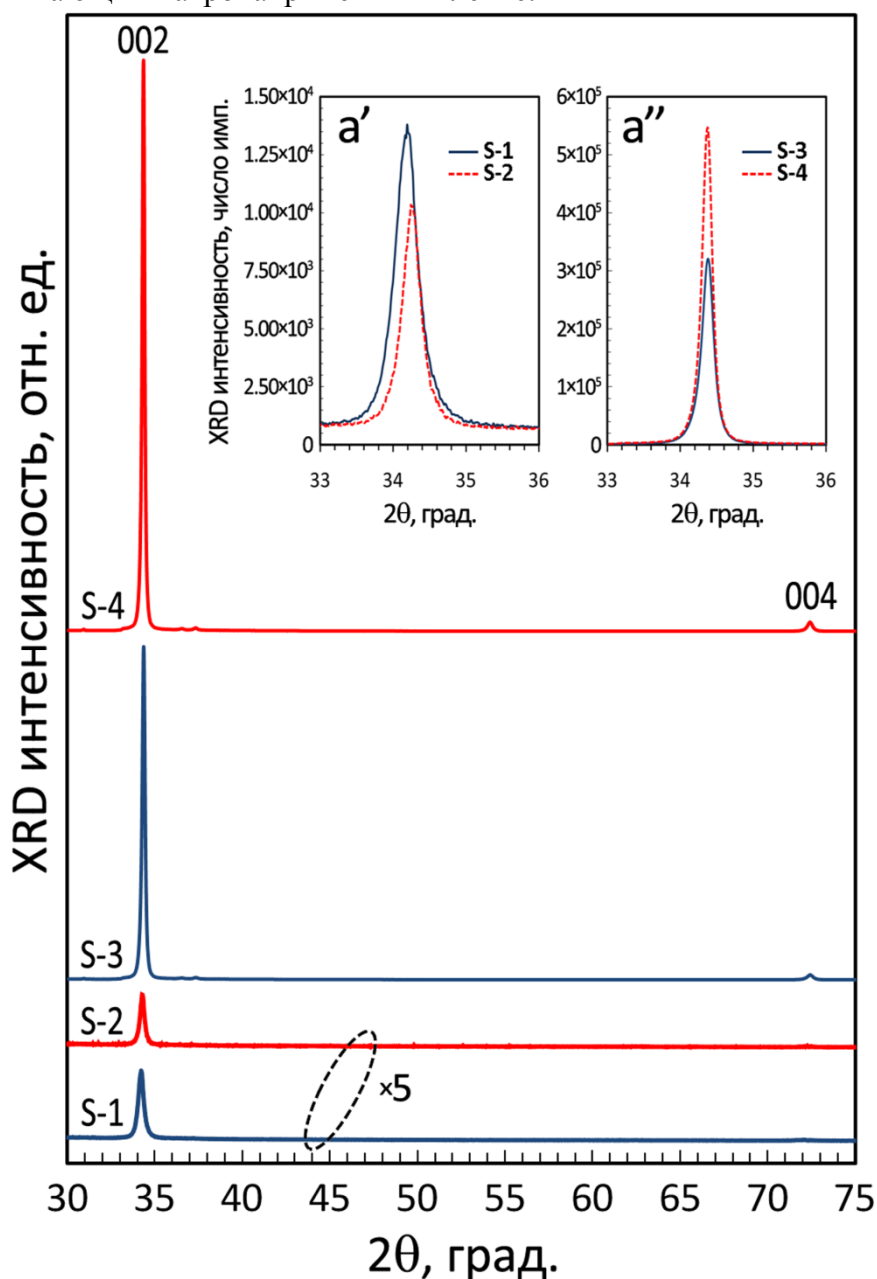


Рис. 3. Дифрактограммы слоев ZnO:Ga, напыленных при 60°C (S-1 и S-2) и 250°C (S-3 и S-4) без (S-1 и S-3) и с УФА (S-2 и S-4). На вставках показаны профили рефлекса (002) для слоев синтезированных при 60°C (a') и 250°C (a'').

Нагрев подложек до  $T_n = 250^\circ\text{C}$  способствовал формированию более совершенных слоев. Как видно из рисунка 3 (см. также вставку a'') и таблицы 2, в которой обобщены результаты обработки данных рентгеноструктурного анализа, с ростом температуры подложки наблюдается увеличение интенсивности рефлекса (002) более чем на один порядок величины, заметное уменьшение его ширины на половине высоты и дальнейший сдвиг его местоположения в сторону больших углов. Из данных приведенных в таблице 2 можно видеть, что УФ ассистирование вносит дополнительный вклад в рост кристаллического совершенства формируемых слоев: интенсивность рефлекса (002) растет примерно в два раза, а рассчитанный размер области когерентного рассеяния  $D$  - более чем на 20%.

Таблица 2

Интенсивность  $I$ , угловое положение  $2\theta$ , ширина на половине высоты  $\beta$  рефлекса (000)ZnO и рассчитанные параметр решетки с размер области когерентного рассеяния  $D$ .

Номер образца	$I$ , имп.	$2\theta$ , град	$\beta$ , град	$c$ , нм	$D$ , нм
S-1	12602	34.18	0.384	0.5242	20
S-2	9261	34.25	0.312	0.5232	25
S-3	305022	34.38	0.190	0.5213	53
S-4	528394	34.37	0.170	0.5214	64

Спектры пропускания слоев, осажденных на стеклянные подложки, приведены на рисунке 4 (спектрофотометр UV-3600, Shimadzu, Япония). Все образцы характеризуются относительно высоким коэффициентом пропускания в видимой области спектра ( $T\% > 80\%$ ) и резким краем поглощения, расположенным в УФ области. Наличие интерференционных полос в видимой области и значения максимумов интерференции, близких к коэффициенту пропускания подложки, свидетельствуют об отсутствии потерь, связанных с поглощением и рассеянием света в слоях и на их границах. С увеличением температуры роста и при УФА в спектрах наблюдается сдвиг края поглощения в коротковолновую область спектра (вставка 1' рисунка 4), который коррелирует со снижением оптического пропускания в ближней инфракрасной области (800–3250 нм). Характер дисперсионных зависимостей показателя преломления, представленных на вставке 1'' рисунка 4 и полученные его значения (1.95 – 2.02 для  $\lambda = 500$  нм) являются типичными для прозрачных проводящих оксидных слоев в спектральной области их прозрачности.

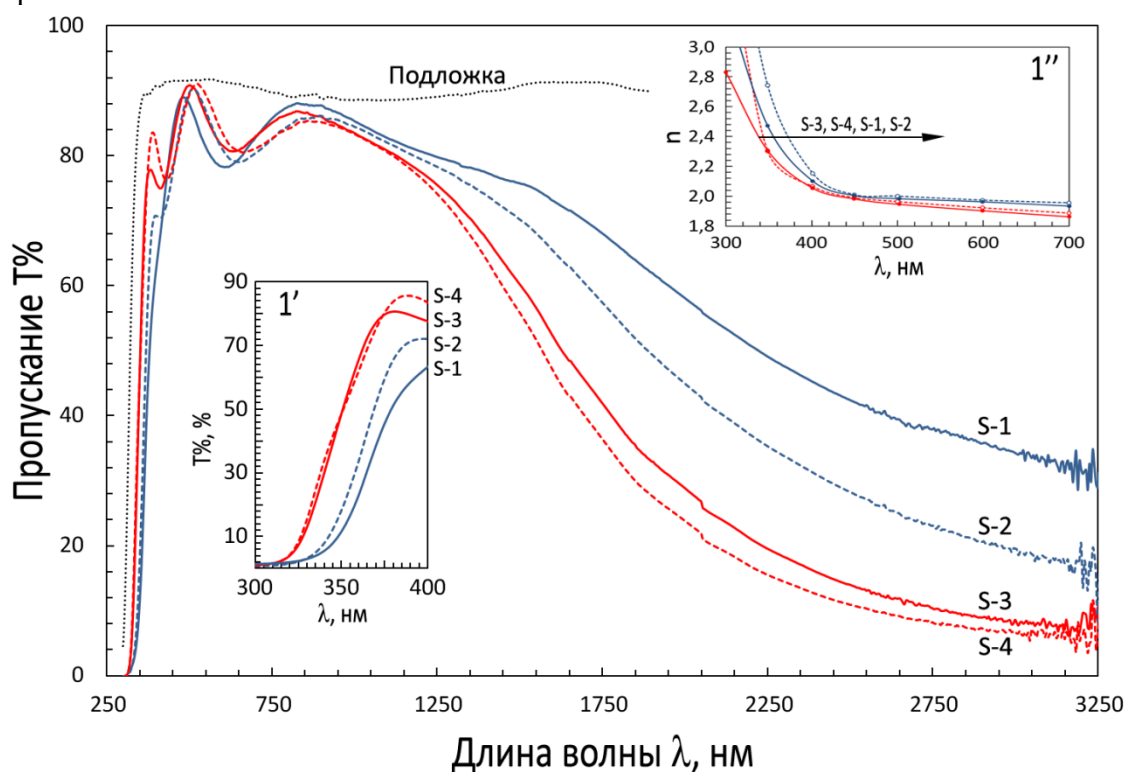


Рис. 4. Спектры пропускания слоев ZnO:Ga, напыленных при 60°C (S-1 и S-2) и 250°C (S-3 и S-4) без (S-1 и S-3) и с УФА (S-2 и S-4). На вставке 1' – область краевого поглощения спектров пропускания; на вставке 1'' – дисперсия показателя преломления синтезированных слоев ZnO:Ga.

В таблице 3 приведены оптические характеристики синтезированных слоев, а также значения толщины слоев  $d_{SEM}$  и  $d_{opt}$ , полученных из данных электронной микроскопии и оптических исследований, соответственно.

**Таблица 3**

Толщина слоев  $d_{SEM}$  и  $d_{opt}$ , средний коэффициент пропускания  $T\%$  в видимой области, оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$ , показатель преломления на длине волны  $\lambda = 500$  нм.

Номер образца	$d_{SEM}$ , нм	$d_{opt}$ , нм	$T\%$ ,* %	$E_g$ , эВ	$n_{500\text{ nm}}$
S-1	210	223	81.0	3.27	2.00
S-2	230	242	80.4	3.35	2.02
S-3	250	254	83.4	3.52	1.95
S-4	265	267	83.3	3.59	1.97

Можно видеть, что данные по толщинам слоев, измеренным оптическим и микроскопическим методами достаточно близки. Различие значений толщин полученных различными методами измерений, может быть обусловлено различием условий формирования слоев ZnO:Ga на стеклянных и кремниевых подложках. Однако необходимо отметить, что при увеличении температуры подложек, как и при включении УФ ассистирования, наблюдается увеличение скорости роста слоев.

Из таблицы 3 также можно видеть, УФА процесса роста также приводит к увеличению оптической ширины запрещенной зоны и показателя преломления с сохранением высокой прозрачности в видимой области.

Результаты структурных и оптических исследований синтезированных слоев ZnO:Ga находятся в хорошем согласии с данными, полученными при изучении их электрических характеристик (таблица 4). УФ ассистирование при температурах подложки 60 и 250°C приводит к снижению удельного сопротивления слоев ZnO:Ga за счет роста и концентрации, и подвижности свободных носителей заряда.

**Таблица 4**

Поверхностное сопротивление  $R_{sq}$ , удельное сопротивление  $\rho$ , концентрация свободных носителей  $N$  и холловская подвижность  $\mu$ .

Номер образца	$d_{opt}$ ,* нм	$R_{sq}$ , Ом/кв.	$\rho$ , $10^{-4}$ Ом×см	$N$ , $10^{20}$ см <sup>-3</sup>	$\mu$ , см <sup>2</sup> /В·с
S-1	223	238	53.1	2.9	4.0
S-2	242	102	24.7	4.7	5.3
S-3	254	23.4	5.94	7.7	13.8
S-4	267	17.1	4.56	8.6	15.9

\* для расчета электрических характеристик были использованы толщины, полученные из оптических исследований.

Увеличение концентрации носителей заряда обусловлено образованием дополнительных донорных центров (кислородных вакансий) в результате УФА. Рост концентрации свободных электронов приводит к наблюдаемому увеличению ширины запрещенной зоны в силу эффекта Бурштейна-Моосса.

В свою очередь, увеличение холловской подвижности коррелирует с результатами структурных исследований, которые выявили увеличение размера

области когерентного рассеяния D при УФА. Увеличение D влечет за собой уменьшение рассеяния носителей заряда на межзеренных границах.

Таким образом, показано, что УФ ассистирование процесса магнетронного роста способствует улучшению функциональных характеристик прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка. Мы полагаем, что рост структурного совершенства слоев ZnO:Ga, наблюдаемый при УФ ассистировании процесса осаждения, обусловлен тем, что при УФА включается механизм роста, предложенный в [6, 7] и связанный с формированием на поверхности роста «динамической» нестехиметричной фазы ZnO<sub>1-x</sub>.

### Литература

1. Ellmer K. Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 3097.
2. Stadler A. Transparent Conducting Oxides – An Up-To-Date Overview // Materials 2012. V. 5. P. 661.
3. Abduev A., Akmedov A., Asvarov A., Chiolerio A. A Revised Growth Model for Transparent Conducting Ga Doped ZnO Films: Improving Crystallinity by Means of Buffer Layers // Plasma Processes Polym. 2015. V. 12. P. 725.
4. Fortunato E., Raniero L., Silva L. et al. Highly stable transparent and conducting gallium-doped zinc oxide thin films for photovoltaic applications // Solar Energy Materials & Solar Cells 2008. V. 92. P. 1605.
5. Tien Ch.-L., Yu K.-Ch., Tsai T.-Y., Liu M.-Ch. Effect of RF power on the optical, electrical, mechanical and structural properties of sputtering Ga-doped ZnO thin films // Applied Surface Science 2015. V. 354. P. 79.
6. Abduev A., Akhmedov A., Asvarov A. The formation of nanoparticles, ceramics, and thin films of ZnO in the environment of zinc vapor // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. V. 291. P. 012039.
7. Abduev A. Kh., Akhmedov A. K., Asvarov A. Sh. Transparent conducting ZnO-Based thin films deposited by magnetron sputtering of a ZnO:Ga-C composite target // Technical Physics Letters. 2014. V. 40. P. 618.
8. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980, 488 с.
9. Tominaga K., Umezumi N., Mori I., Ushiro T., Moriga T., Nakabayashi I. Effects of UV light irradiation and excess Zn addition on ZnO:Al film properties in sputtering process // Thin Solid Films 1998. V. 316. P. 85.
10. Tseng Y.-K., Pai F.-M., Chen Y.-Ch., Wu Ch.-H. Effects of UV Assistance on the Properties of Al-Doped ZnO Thin Films Deposited by Sol-Gel Method // Electron. Mater. Lett. 2013. V. 9. P. 771.

## ЭНТРОПИЙНЫЙ ФАКТОР УПОРЯДОЧЕНИЯ В СТАНДАРТНЫХ МОДЕЛЯХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АГРЕГАЦИИ В РАСТВОРЕ

Евстигнеев М.П., Головченко И.В., Лантушенко А.О., Мосунов А.А.,  
Бучельников А.С.

*ФГАОУ ВО Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия*  
*evstigneev@sevsu.ru*

Молекулярная агрегация в водной среде – давно известный, и одновременно широко изучаемый в настоящее время процесс, имеющий большое значение на стыке различных областей научного знания. Классические физико-химические модели агрегации оперируют понятием равновесной микроскопической константы агрегации,  $K$ , не зависящей от размеров уже сформированных агрегатов. Однако в настоящее время стали появляться сообщения о существовании дополнительного энтропийного фактора, обусловленного упорядочиванием молекул в агрегатах - т.н. энтропия смешения, - и не учитываемого в стандартных моделях агрегации [1]. Следствием этого фактора является зависимость  $K$  от числа молекул в агрегате, добавочная к хорошо известному фундаментальному антикооперативному эффекту потери степеней свободы при образовании комплексов. В настоящей работе [2,3] этот вопрос был подвергнут детальному анализу, получено выражение большой статистической суммы агрегирующей системы, и доказано, что энтропийный фактор упорядочения не может быть источником систематического вклада в значение константы агрегации, получаемой из стандартных моделей.

1. Evstigneev M.P., Lantushenko A.O., Golovchenko I.V. Hidden entropic contribution in the thermodynamics of molecular complexation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V.18. P.7617-7625.
2. Evstigneev M.P., Buchelnikov A.S. The role of mixing entropy in molecular self-assembly. *Chem. Phys. Lett.* 2013. V.567. P.48-49.
3. Mosunov A.A., Rybakova K.A., Rogova O.V., Evstigneev M.P. Binding polynomial in molecular self-assembly. *Phys. Rev. E* 2014. V.89. 062138-4.



## ТЕПЛОВЫЕ И НЕТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В ПОЛЯРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ: НЕПЕРЫВНАЯ И СТОХАСТИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА ДИПОЛЕЙ

Капранов С.В.<sup>1</sup>, Евстигнеев М.П.<sup>1</sup>, Кузаев Г.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Севастопольский государственный университет, Севастополь

<sup>2</sup>Norwegian University of Science and Technology (NTNU), O.S. Bragstads Plass 2B, 7491 Trondheim, Norway  
[arcanzas@rambler.ru](mailto:arcanzas@rambler.ru)

Высокочастотные электромагнитные поля широко используются для нагрева, передачи энергии и информации, однако механизмы трансформации энергии поля в материалах изучены недостаточно. Приведены результаты изучения нами этих механизмов.

1. При исследовании маятниковой динамики диполя в постоянном и возмущающем переменном электрическом поле установлено образование около сепаратрисы фрактального стохастического слоя (СС), энергетическая ширина которого зависит от амплитуды, частоты, начальной фазы, длительности и направления возмущения, а также линейно коррелирует с его фрактальной размерностью вдали от основных резонансов. Предложен метод оценки ширины СС при достаточно больших амплитудах во всем диапазоне частот возмущения [1]. Объясняется экспоненциальное насыщение СС со временем релаксации, функционально зависящим, в частности, от амплитуды и частоты возмущения [2]. Показано, что СС дает, по меньшей мере, частичный энергетический вклад в либрационные полосы поглощения в ИК-спектре жидкой воды.

2. Изучалась поступательно-вращательная динамика поляризуемых дипольных молекул в коаксиальной линии передач вблизи центрального проводника нанометрового радиуса. Отмечалось их принципиально разное поведение в неоднородности поля (втягивание и выталкивание), которое определяется соотношением энергий вращательного и поступательного движения в нулевом поле. Получено аналитическое выражение для силы, действующей на диполь, которая зависит от молекулярных параметров и вращательного дрейфа молекул. Найдено увеличение кинетической энергии молекул при втягивании и ее уменьшение при выталкивании из неоднородного поля.

3. Аналитически продемонстрирована тождественность времени медленной дебаевской релаксации в суб- и сверхкритических полярных флюидах и времени двойного столкновения молекул в них [3]. Предложены новые механизмы диэлектрической релаксации в кластерах молекул, связанных водородной связью.

4. Для нахождения нетепловых эффектов переменного поля исследовалась классическая ланжевеновская динамика дипольных молекул в трехмерной орторомбической решетке. Найдено локальное повышение потенциальной энергии в слабом высокочастотном электрическом поле, в том числе в виде пиков на характерных частотах и амплитудных напряженностях. Анализ положения пиков на шкале напряженностей предполагает коллективное преодоление потенциального барьера диполями, объединенными во вращательный конденсат. Положение пиков на шкале частот объяснено с помощью теории скоростей Крамерса в комбинации с теорией резонансной активации [4].

5. Изучалась диффузия дипольной молекулы в потенциале поверхности. Было аналитически показано, что эффективный коэффициент диффузии можно аппроксими-

ровать уравнением Аррениуса. В численном моделировании воздействия слабого переменного электрического поля найдено, что на определенных частотах и амплитудных напряженностях наблюдаются максимумы увеличения эффективной энергии активации, которые связываются с подавлением вращательного движения, влияющего на трансляционную диффузию.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Капранов S.V., Kouzaev G.A. Stochastic dynamics of electric dipole in external electric fields: A perturbed nonlinear pendulum approach. / *Physica D* – 2013. – Vol. 252. – No. 1. – P. 1-21.
2. Капранов S.V., Kouzaev G.A. On the time evolution of the separatrix stochastic layer of a harmonically-perturbed nonlinear pendulum. / *Recent Advances in Electrical Engineering* / Eds.: Ahmed B.T. et al.; WSEAS Press. – 2013. – P. 97-101.
3. Капранов S. V., Kouzaev G. A., Debye relaxation mechanism of microwave heating of near-critical polar gases. / *Int. J. Thermal Sci.* – 2010. – Vol. 49. – No. 12. – P. 2319-2330
4. Капранов S. V., Kouzaev G. A., A simulation study of microwave field effects on 3D orthorhombic lattice of rotating dipoles: short-range potential energy variation. / *Eur. Phys. J. B* – 2016. – Vol. 89. – No. 5. – 126

## ИНДУЦИРОВАННЫЙ ВНЕШНИМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ МАГНЕТИЗМ АВТОСОЛИТОНА В *p*-INSB

И.К. Камилов, А.А. Степуренко, А.Э. Гумметов

*Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН 367003  
Россия Республика Дагестан Махачкала ул. Ярагского 94  
e-mail: stepurenko-a@yandex.ru*

Проявлению магнетизма подвержены буквально все вещества и в любом состоянии, поскольку магнитные свойства вещества определяются в основном элементарными частицами – электронами, входящие в состав каждого атома, из которых и состоят вещества.

С точки зрения универсальности магнитных свойств веществ и разнообразных состояний, составляющих вещества, исследования магнитных свойств такого состояния как термодиффузионный автосолитон представляет собой научный фундаментальный интерес. Продольный автосолитон (АС) принадлежит к числу обнаруженных, экспериментально и теоретически изученных стационарных уединенных состояний неравновесной электронно-дырочной плазмы (ЭДП) в ряде полупроводников [1-9]. Указанные АС представляют собой локализованные области экстремальной концентрации носителей заряда и их температуры. В одних полупроводниках формируются статические и пульсирующие АС, в других – бегущие АС, движущиеся с определенной скоростью без затухания, в третьих – в виде шнуров тока. Сравнительно просто реализуются как бегущие (поперечные) АС, так и в виде шнуров тока (продольные) АС в ЭДП, созданной джоулевым разогревом [7,8] в образцах ( $E//l > 0.03$  см) *p*-InSb.

В работе [10] экспериментально показано, что продольный АС представляет собой микролокализованную область повышенной концентрации носителей и их пониженной температуры (холодный АС). Концентрация носителей заряда в этой области значительно отличается от концентрации носителей в остальной части образца, из чего следует, что удельная концентрация носителей в АС  $n_{АС}$  может достигать гораздо большей величины, чем в объеме образца. Указанное обстоятельство позволяет считать, что проводимость образца определяется, скорее всего, проводимостью АС.

Электрон, являющийся основной составной частью АС может быть одновременно двояким источником магнетизма – орбитального и спинового.

Экспериментально показано [11], что рассматриваемый продольный АС приобретает диамагнитные свойства во внешнем продольном магнитном поле. Феноменологическое рассмотрение данного утверждения позволило получить ряд выражений для магнитных и диамагнитных свойств продольного АС, в числе которых и диамагнитная восприимчивость:

$$\chi_d = -0.1\alpha / n^2,$$

где  $\alpha = \mu_0 I_{АС} l / 4\pi m_e \mu_p V$ ,  $\mu_0$  – магнитная проницаемость вакуума,  $I_{АС}$  – ток АС,  $\mu_p$  – подвижность дырок,  $V$  – приложенное к образцу напряжение,  $n = H/H_0$ ,  $H$  – напряженность магнитного поля,  $H_0$  – минимальное магнитное поле, при котором циклотронный радиус закручивания электронов становится равным диффузионной длине электрона,  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Из эксперимента  $H_0 = 2 \cdot 10^3$  А/м, тогда  $\chi_d = -1.56 (H_0/H)^2$ .

Известно, что электрон имеет собственный магнитный момент, обусловленный его собственным механическим моментом – спином. Во внешнем магнитном поле спиновые магнитные моменты ориентируются преимущественно по полю, создавая результирующий магнитный момент. Ранее указывалось, что продольный АС, созданный джоулевым разогревом, в *p*-InSb представляет собой локализованную область высокой

концентрации носителей заряда. Оценка удельной концентрации носителей заряда  $n_{AC}$  исследуемых образцов дает, как указывалось ранее [12], значение  $n_{AC} \approx 10^{24} \text{ м}^{-3}$ . Степень вырождения  $\eta = \varepsilon_F / kT$ , где  $\varepsilon_F = \hbar^2(3n_{AC})^{2/3} / 2m_e(8\pi)^{2/3}$  – энергия Ферми,  $m_e = 0.03m_0$  [13],  $kT$  – тепловая энергия носителей,  $T = 150 \text{ К}$ , составляет  $\eta \approx 9$ . Это означает, что в сформированном АС электронный газ сильно вырожден. Для вычисления спинового магнитного момента в АС в продольном магнитном поле можно воспользоваться теорией, разработанной Паули, учитывающей, что электроны в АС подчиняются статистике Ферми – Дирака.

В магнитном поле согласно предложенному Паули механизма парамагнетизма в АС появится некоторый избыток электронов, спин которых направлен вдоль приложенного магнитного поля. Ясно, что в АС переориентироваться в магнитном поле могут не все электроны, находящиеся в зоне проводимости, а только имеющие энергию, близкую к энергии Ферми  $\varepsilon_F$ . Поэтому число электронов, участвующих в переориентации спинов, относится к суммарному их количеству в зоне как  $T / T_F$ , где  $T_F$  – температура Ферми. Спиновый магнитный момент электронов в АС в продольном магнитном поле  $H$  можно записать

$$\begin{aligned} M_p &= [n_e \mu_0 \mu_B^2 g^2 j(j+1) H / 3kT] \cdot T / T_F \quad [14], \quad \text{при } j=1/2, \\ M_p &= n_e \mu_0 \mu_B^2 g^2 H / 4kT_F = n_e \mu_0 \mu_B^2 g^2 H / 4 \varepsilon_F, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $g$  – фактор Ланде.

Имеем  $n_e = n_{AC} / 2$ . В свою очередь  $n_{AC} = I_{AC} \cdot l / S e \mu_a V$  ( $I = jS = S e n_{AC} \mu_a E = S e n_{AC} \mu_a V / l$ ), где  $I_{AC}$  – ток АС,  $l$  – длина образца,  $S$  – площадь поперечного сечения АС,  $V$  – прикладываемое к образцу напряжение электрического поля,  $\mu_a$  – амбиполярная подвижность носителей заряда.  $\mu_a = 2\mu_e \mu_p / \mu_e + \mu_p$ ,  $\mu_e = 100\mu_p$  [13],  $\mu_a = 2\mu_p$ . В итоге  $n_e = I_{AC} l / 4S e \mu_p V$ . Согласно (1)  $M_p = I_{AC} l \mu_0 \mu_B^2 g^2 H / 16S e \mu_p V \varepsilon_F$ . С другой стороны  $M_p = \chi_p H$ , где  $\chi_p$  – парамагнитная восприимчивость АС. Учитывая (1), получим  $\chi_p = n_e \mu_0 \mu_B^2 g^2 / 4 \varepsilon_F = I_{AC} l \mu_0 \mu_B^2 g^2 / 16S e \mu_p V \varepsilon_F$  (2).

Количество электронов  $\Delta n_e$  переориентированных в АС в продольном магнитном поле, т.е. тот избыток электронов, спин которых направлен вдоль приложенного магнитного поля, можно найти, принимая во внимание известные положения. В гиротропных системах энергии электронов с противоположными спинами различны даже в отсутствие внешнего магнитного поля [15]. Энергетический спектр состоит из двух спиновых подзон, расщепление которых линейно по импульсу. Благодаря этому расщеплению электроны с противоположно направленными спинами приобретают различный дрейфовый импульс в электрическом поле. Используя внешнее магнитное поле противоположных направлений, можно получить избыток концентрации электронов со спином, скажем, вверх  $\Delta n_e \uparrow$  при  $E \uparrow H$  и избыток концентрации электронов со спином вниз  $\Delta n_e \downarrow$  при  $E \downarrow H$ . Добавочную или аддитивную подвижность этих избыточных носителей можно представить следующим образом  $\mu_e \uparrow = \mu_e + \delta\mu_e$ ,  $\mu_e \downarrow = \mu_e - \delta\mu_e$ . Токи, проходящие через образец в продольных магнитных полях  $E \uparrow H - \vec{H}$  и  $E \downarrow H - \vec{H}$  соответственно будут:

$$\begin{aligned} I_H &= S j_1 = S [e n_{AC} \mu_a(\vec{H}) + e \Delta n_e \uparrow \mu_e \uparrow] E \\ I_{\vec{H}} &= S j_2 = S [e n_{AC} \mu_a(\vec{H}) + e \Delta n_e \downarrow \mu_e \downarrow] E \\ \Delta I &= I_H - I_{\vec{H}} = (e \Delta n_e \uparrow \mu_e \uparrow - e \Delta n_e \downarrow \mu_e \downarrow) S E \\ &\quad | \vec{H} | = | \vec{H} | \\ \Delta n_e \uparrow &= \Delta n_e \downarrow = \Delta n_e \\ \Delta I &= e \Delta n_e S E (\mu_e \uparrow - \mu_e \downarrow) = e \Delta n_e 2 \delta \mu_e S E \end{aligned} \quad (3)$$

Исходя из (1) и того, что тот же спиновый магнитный момент электронов в АС в продольном магнитном поле можно представить в виде

$$M_p = \mu_B \Delta n_e \quad (4) \quad \text{получим:}$$

$$\Delta n_e = n_e \mu_0 \mu_B g^2 H / 4 \varepsilon_F = N \cdot H, \quad (5)$$

где  $N = n_e \mu_0 \mu_B g^2 / 4 \varepsilon_F$

Учитывая (5), выражение (3) примет вид:  $\Delta I = eN2\delta\mu_e SE \cdot H$ ,  $\delta\mu_e = const$ ,

Таким образом,  $\Delta I = A \cdot H$ , (6)

где  $A = eN2\delta\mu_e SE = eN2\delta\mu_e SV / l$ .

О появлении избыточной концентрации электронов  $\Delta n_e$  с подвижностями, зависящими от направления спина  $\mu_{e\uparrow} \neq \mu_{e\downarrow}$ , можно судить по поведению тока АС при воздействии на образец продольного магнитного поля противоположных направлений.

Исследования проводились в импульсном режиме прикладываемых электрического и магнитного полей. Вольтамперные характеристики (ВАХ) и Гауссамперные характеристики (ГАХ) строились по точкам на прямоугольных импульсах тока и магнитного поля достаточной длительности, чтобы в момент измерения ток и магнитное поле не изменялись во времени. Вызвано это тем обстоятельством, что в динамическом режиме измерений возможно появление ЭДС индукции, влияющая на результаты измерений.

Исследуемый образец с размерами  $0.05 \times 0.2 \times 0.2 \text{ см}^3$  обладает при  $T = 77 \text{ К}$  концентрацией носителей  $p = 1.9 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$  с подвижностью  $\mu_p(77\text{К}) = 0.6870 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ,  $\mu_p(150\text{К}) = 0.1694 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . Неравновесная ЭДП и продольные АС в образцах создавались джоулевым разогревом при воздействии импульса электрического поля длительностью  $\tau_E = 4 \cdot 10^{-2} \text{ с}$ . На образец, помещенный в соленоид, воздействовало импульсное магнитное поле до  $1.35 \cdot 10^5 \text{ А/м}$  и длительностью  $\tau_H = 3 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ . При подаваемом на образец напряжении электрического поля  $V = 0.97 \text{ В}$  и токе АС при этом  $I_{AC} = 8.7 \cdot 10^{-3} \text{ А}$  оценка концентрации носителей заряда АС дает значение  $n_{AC} = 1.05 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ , откуда  $n_e = n_{AC} / 2 = 0.53 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ .

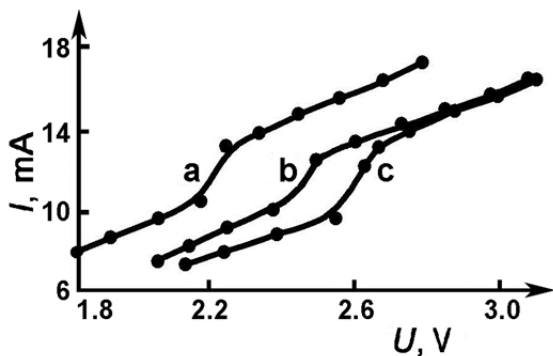


Рис.1. Импульсные ВАХ исследуемого образца: в отсутствие магнитного поля  $H = 0$  (a), в присутствии магнитного поля направлений  $\vec{H}$  (b) и  $\vec{H}$  (c).

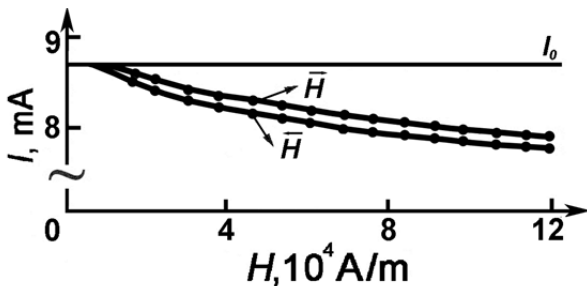


Рис.2 Зависимость тока продольного АС от приложенного продольного магнитного поля направлений:  $E \uparrow H$  и  $E \downarrow H$  – ГАХ.

На рис.1 представлены ВАХ-ки образца в отсутствие (a) и в присутствии (b, c) внешнего продольного магнитного поля. ВАХ-ки начинаются с токов, когда в образце сформировался продольный АС. Линия тока на ВАХ в отсутствие магнитного поля выше линий тока на ВАХ в присутствии продольного магнитного поля. Линии тока на ВАХ в магнитном поле, в свою очередь, заметно отличаются по величине тока. Различие токов связано, скорее всего, с различием подвижностей электронов в продольном магнитном поле противоположных направлений.

На рис.2 представлены графики изменения токов продольного АС с ростом продольного магнитного поля противоположных направлений  $|\vec{H}| = |\vec{H}|$ , воздействующих на образец, т.е. ГАХ. Уменьшение токов продольного АС с ростом продольного магнитного поля вызвано, с одной стороны, уменьшением подвижности из-за искривления траекторий радиально движущихся электронов, а с другой – уменьшением подвижности

согласно  $\mu \propto 1/n_{AC}$  для уплотняющейся и без того плотной плазмы в результате сжатия шнура тока [16]. Хотя  $|\vec{H}| = |\vec{H}|$ , наблюдаемое различие токов в зависимости от направления продольного магнитного поля вызвано наличием параметров у ЭДП в целом и у носителей заряда в частности, откликающихся именно на направление магнитного поля. Одним из таких параметров является появляющийся в продольном магнитном поле избыток концентрации носителей  $\Delta n_e$  с определенным направлением спина электронов, подвижность  $\mu_e \uparrow$  которых отличается от подвижности электронов со спинами противоположного направления  $\mu_e \downarrow$ . В результате появится разность токов  $\Delta I = Se \Delta n_e (\mu_e \uparrow - \mu_e \downarrow) V / l = Se \cdot \Delta n_e 2 \delta \mu_e V / l$ .

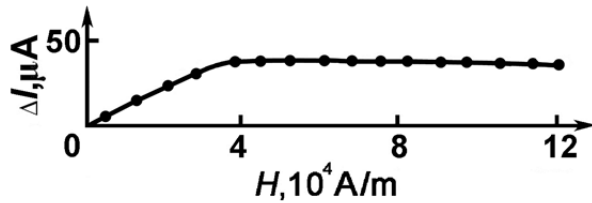


Рис.3 Зависимость разности токов AC  $\Delta I$  от приложенного продольного магнитного поля направлений:  $E \uparrow H$  и  $E \downarrow H$ .

На рис.3 приводится график зависимости разности токов AC  $\Delta I = I_{\vec{H}} - I_{\vec{H}}$ , полученных воздействием на ток продольного AC продольным магнитным полем противоположных направлений (рис.2) от этого магнитного поля. Как видно из этого рисунка, указанная зависимость нарастает до  $3.6 \cdot 10^{-5}$  А при  $H = 3.98 \cdot 10^4$  А/м, выходя далее на насыщение.

Анализируя выражение (6), можно заметить, что оно согласуется с экспериментальной кривой для  $\Delta I$  в интервале магнитных полей до  $H = 3.98 \cdot 10^4$  А/м.

Насыщение на кривой, рис.3 может быть обусловлено тем, что с повышением внешнего продольного магнитного поля проявляются процессы, приводящие к зависимости концентрации воспроизводимых носителей заряда  $n_{AC}$  не только от джоулева нагрева (электрического поля), но и от продольного магнитного поля. Неизменность концентрации носителей  $n_{AC}$ , поддержанная постоянством приложенного электрического поля, может нарушаться воздействием магнитного поля. В работе [16] сообщается, что при некотором значении продольного магнитного поля плотность тока (концентрация носителей заряда в AC) окажется повышенной, от чего температура этой области понизится настолько, что уровень воспроизводства собственной проводимости понизится, что повлечет, следовательно, понижение концентрации носителей в AC, вызывая уменьшение тока. С дальнейшим ростом магнитного поля уровень понижения концентрации носителей сохраняется, обуславливая результаты эксперимента.

Выражение (6) позволяет определить разницу подвижностей электронов с противоположно направленными спинами  $\delta \mu_e$

$$2\delta \mu_e = \Delta I l 4 \varepsilon_F / e n_e \mu_0 \mu_B g^2 S V H \quad (7)$$

Имеем  $\Delta I = 3.6 \cdot 10^{-5}$  А,  $l = 5 \cdot 10^{-4}$  м,  $n_e = 0.53 \cdot 10^{24}$  м<sup>-3</sup>,  $S = 0.785 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>,  $V = 0.97$  В,  $H = 3.98 \cdot 10^4$  А/м,  $\varepsilon_F = 1.94 \cdot 10^{-20}$  Дж,  $g = -56$  [13]. Подставляя эти значения в выражение для (7), получим  $\delta \mu_e = 0.074$  м<sup>2</sup>/В·с. При наличии продольного магнитного поля  $\mu_e \uparrow = \mu_e + \delta \mu_e(\vec{H})$ ,  $\mu_e \downarrow = \mu_e - \delta \mu_e(\vec{H})$ . Приложение продольного магнитного поля к образцу приводит к появлению некоторого избытка электронов в AC  $\Delta n_e$  с поляризацией спина вдоль этого поля, имеющих подвижность, отличающаяся на величину  $\delta \mu_e$  или на  $-\delta \mu_e$  в зависимости от направления магнитного поля. Исходя из наших экспериментальных результатов  $\delta \mu_e = \pm 0.074$  м<sup>2</sup>/В·с. В электрическом поле амбиполярная дрейфовая подвижность носителей имеет значение  $\mu_a = 2\mu_p = 0.3388$  м<sup>2</sup>/В·с. Амбиполярная подвижность спиориентированных электронов будет  $(0.3388 \pm 0.074)$  м<sup>2</sup>/В·с. Собственную подвижность электронов  $\mu_e$  определим из известного выражения:  $\mu_a = 2\mu_e \mu_p / (\mu_e + \mu_p)$ . Как отмечалось выше,  $\mu_e \approx 100\mu_p$ . Величина подвижности спиориентированных электронов получается равной  $\mu_e = 17.11 \pm 3.74$  м<sup>2</sup>/В·с. Появляющееся в продольном магнитном поле избыточное количество спиориентированных электронов, рассчитанное согласно

(5), имеет величину  $10^{22} \text{ м}^{-3}$ . Эти электроны составляют  $\Delta n_e/n_{AC} = 10^{22} \text{ м}^{-3} / 1.05 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3} \approx 1\%$  от общей концентрации носителей в АС. Их аддитивная подвижность, равная  $\delta\mu_a = \pm 0.074 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  или  $\delta\mu_e = \pm 3.74 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ , составляет 22% от амбиполярной и собственной подвижности электронов соответственно.

Подставляя известные численные значения параметров в выражение для парамагнитной восприимчивости (2)  $\chi_p = I_{AC} l \mu_0 \mu_B^2 g^2 / 16 S e \mu_p V \varepsilon_F$ , получим ее величину  $\chi_p = 0.23 \cdot 10^{-5}$ . Найденная величина парамагнитной восприимчивости позволяет определить парамагнитную намагниченность продольного АС при любом значении внешнего продольного магнитного поля. При  $H = 3.98 \cdot 10^4 \text{ А/м}$   $J_p = \chi_p \cdot H = 0.092 \text{ А/м}$ .

Таким образом, экспериментальные исследования показывают, что продольный АС, сформированный в неравновесной ЭДП в образцах антимонида индия, при воздействии на него внешнего продольного магнитного поля проявляет парамагнитные свойства. Вывод этот следует из того, что наблюдается различие токов продольного АС на ГАХ в зависимости от направления воздействующего на образец продольного магнитного поля. Воспользовавшись предложенным Паули механизмом возникновения парамагнетизма в продольном магнитном поле в вырожденной плазме, каковой является ЭДП тока продольного АС, показали, что различие токов на ГАХ вызвано появлением избыточной концентрации спиориентированных электронов ( $\Delta n_e \uparrow$  при  $\vec{H}$  и  $\Delta n_e \downarrow$  при  $\vec{H}$ ), отличающиеся подвижностями в зависимости от поляризации спина -  $\mu \uparrow \neq \mu \downarrow$ . Аддитивная подвижность спиориентированных электронов, составляющих 1% от концентрации носителей в АС, в свою очередь, составляет 22% от амбиполярной или собственной подвижности электронов. Определены парамагнитная восприимчивость  $\chi_p = 0.23 \cdot 10^{-5}$  и парамагнитная намагниченность  $J_p = 0.092 \text{ А/м}$  ( $H = 3,98 \cdot 10^4 \text{ А/м}$ ) продольного АС. Парамагнитная восприимчивость АС согласно полученным результатам по порядку своей величины укладывается в типичном пределе, составляющем  $10^{-7} - 10^{-3}$  для магнетиков. При таком столь малом численном значении парамагнитной восприимчивости магнитная проницаемость ( $\mu = 1 + 4\pi\chi_p$ ) АС незначительно отличается от магнитной проницаемости вакуума. Если учесть наличие диамагнетизма у исследуемого продольного АС, магнитную восприимчивость продольного АС в  $p\text{-InSb}$  можно рассматривать как аддитивную сумму парамагнитной и диамагнитной восприимчивостей:  $\chi = \chi_p + \chi_d = 0.23 \cdot 10^{-5} - 1.56 (H_0/H)^2$ . Можно констатировать: парамагнитная восприимчивость продольного АС не зависит от внешнего продольного магнитного поля, а определяется только параметрами АС. В то же время диамагнитная восприимчивость этого АС кроме того, что задается параметрами самого АС, приобретает обратноквадратичную зависимость от внешнего магнитного поля. Оценка восприимчивостей показывает: при небольших магнитных полях ( $2 \cdot 10^3 \text{ А/м} < H < 10^5 \text{ А/м}$ ) превалирует по абсолютной величине диамагнитная восприимчивость; при  $H > 10^5 \text{ А/м}$  диамагнитная восприимчивость по порядку величины становится сравнимой с парамагнитной восприимчивостью и при возрастании внешнего магнитного поля стремительно убывает.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Б.С. Кернер, В.Ф. Синкевич. Письма ЖЭТФ, **36**, 359 (1982).
- [2] В.А. Ващенко, Б.С. Кернер, В.В. Осипов, В.Ф. Синкевич. ФТП, **23**, 1378 (1989).
- [3] T. Hayashi, T. Morita, M. Fukaya, E. Hasegawa. Japan J. Appl. Phys., **13**. № 10. 1667 (1974).
- [4] R. Symanczyk, S. Gaelings, D. Jäger. Phys. Lett. A, **160**, 397 (1991).
- [5] Б.С. Кернер, В.В. Осипов, М.Т. Романко, В.Ф. Синкевич. Письма в ЖЭТФ, **44**, в. 2, 77 (1986).
- [6] М.Н. Винославский. ФТТ, **31**, 315 (1989).
- [7] А.А. Степуренко. ФТП, **28**, 402 (1994).
- [8] А.А. Степуренко. ФТП, **30**, 76 (1996).
- [9] I.K. Kamilov, A.A. Stepurenko. Phys. Stat. Sol. (b). 194, p. 643 (1996).
- [10] И.К. Камилов, А.А. Степуренко, А.С. Ковалёв. ФТП, **36**, 187 (2002).
- [11] И.К. Камилов, А.А. Степуренко, А.Э. Гумметов. ФТТ, **58**, 1296 (2016).
- [12] И.К. Камилов, А.А. Степуренко, А.Э. Гумметов. ФТП, **48**, 145 (2014).
- [13] C. Nilsum and A. C. Rose-Innes, Semiconducting III – V Compounds., Pergamon Press. Oxford / London / New York / Paris. 1961, (p. 323).
- [14] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Изд-во «Наука», Москва, 1971, с.1032.
- [15] Л.Е. Голуб. Тезисы докладов. VII Российская конференция по физике полупроводников. Москва, 18 – 23 сентября 2005. (35).
- [16] И.К. Камилов, А.А. Степуренко, А.Э. Гумметов. ФТП, **44**, 721 (2010).



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМ УГЛЕВОДОРОД-ВОДА

Расулов С.М., Мирская В.А., Абдулагатов И.М., Безгамонова Е.И., Назаревич Д.А., Ибатов Н.В., Оракова С.М., Исаев И.А., Саидов С.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала, Россия, veronika\_mir@mail.ru

Изучение теплофизических свойств и фазовых диаграмм водо-углеводородных систем вызывает интерес с точки зрения фундаментальных исследований влияния примесей полярного компонента на изменение закономерностей поведения свойств и изменения фазовых диаграмм большого класса углеводородных соединений. Эти исследования актуальны и в плане возможности практического использования их результатов при решении инженерных и технологических задач, связанных с повышением нефтеотдачи и совершенствованием технологий углубленной переработки углеводородного сырья, поскольку углеводороды, в частности *n*-алканы, являются основными компонентами газоконденсатных систем и нефтей.

В литературе небольшое число экспериментальных исследований фазовых равновесий и теплофизических свойств водо-углеводородных систем в широком диапазоне параметров.

Комплекс теплофизических свойств - изохорная теплоемкость  $C_v$ , температурная и объемная зависимости давления  $P = f(T)$ ,  $P = f(V)$ , плотность  $\rho$  изучены для систем *n*-пентан – вода, *n*-гексан-вода, *n*-гептан-вода в широком диапазоне параметров и состояний.

В нормальных условиях компоненты этих систем взаимно не растворимы и смеси представляют собой расслаивающиеся системы, состоящие из трех фаз: жидкость  $L_1$  - жидкость -  $L_2$  - пар с внутренними поверхностями раздела. Ограниченная растворимость компонентов приводит к существенному отличию фазовых диаграмм водо-углеводородных систем от фазовых диаграмм смесей углеводородов и к появлению разнообразных фазовых равновесий.

Исследования термических  $PVT$ ,  $\chi$  свойств систем *n*-гексан – вода и *n*-пентан – вода проведены методом пьезометра постоянного объема, на усовершенствованной экспериментальной установке [ 1 ]. вдоль изохор в интервале температур от 300 К до 680 К, и давлений до 60 МПа. Термические свойства системы *n*-гексан-вода определены для одиннадцати значений концентрации воды (в мольных долях) : 0,166; 0,201; 0,234; 0,257; 0,347; 0,615; 0,827; 0,918; 0,935; 0,964 и 0,977, и системы *n*-пентан-вода для пятнадцати значений концентрации воды : 0,110; 0,143; 0,174; 0,203; 0,209; 0,214; 0,572; 0,800; 0,862; 0,881; 0,903; 0,925; 0,942; 0,973 и 0,987 м.д. Измерения  $PVT$   $\chi$  - свойств были проведены в широкой области параметров состояния. Для каждой концентрации измерения проведены по десяти-одиннадцати изохорам, охватывающим широкий интервал паровых и жидкостных изохор (Рис. 1).

На изохорах давления наблюдаются изломы и перегибы, соответствующие фазовым переходам ж.-п. и ж.-ж. Соединение точек излома дает линии фазового равновесия, отделяющие трехфазную область от двухфазной и двухфазную область от однофазной. Изохора без излома проходит через точку максимума температуры.

В зависимости от заполнения пьезометра и от концентрации смеси наблюдаются различные типы фазовых переходов по изохорам. 1: а) растворение воды в углеводороде (переход жидкость-жидкость); б) переход полученной смеси в пар. 2: а) переход пара углеводорода в жидкость; б) растворение воды в углеводороде. 3: а) переход углеводорода в пар; б) переход воды в пар. 4: а) одновременное растворение воды и углеводорода и переход смеси в пар в верхней конечной критической точке (ВККТ). 5: а) растворение углеводорода в воде (переход жидкость-жидкость); б) переход полученной смеси в пар. 6: переход «флюид-флюид».

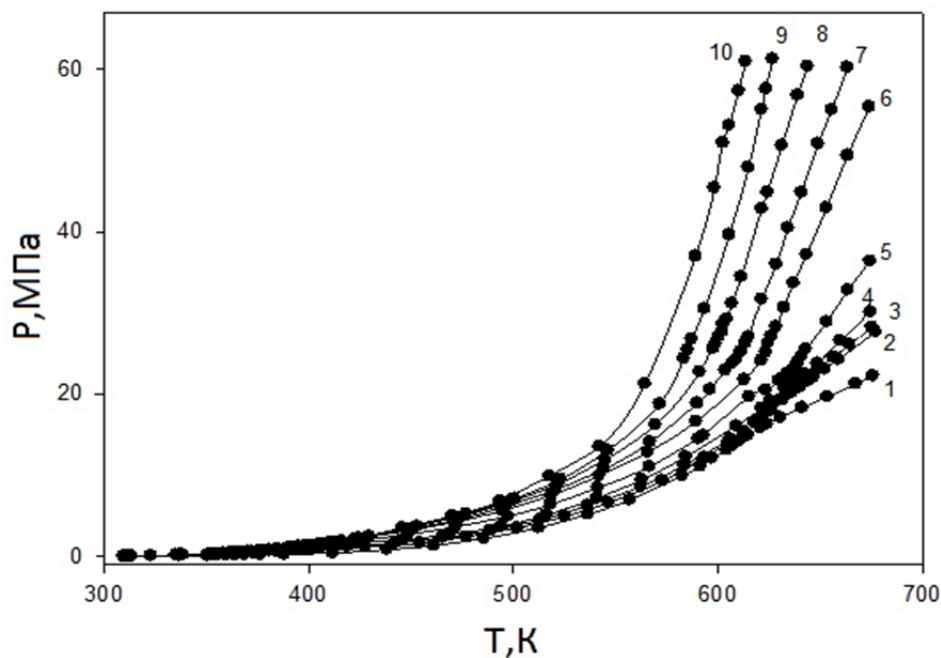


Рис. 1. Экспериментальная зависимость давления от температуры смеси  $0.987\text{H}_2\text{O} + 0.013\text{n-C}_5\text{H}_{12}$  (мол. доли) вдоль изохор: 1 –  $96.94 \text{ кг/м}^3$ ; 2 –  $193.9 \text{ кг/м}^3$ ; 3 –  $290.8 \text{ кг/м}^3$ ; 4 –  $387.8 \text{ кг/м}^3$ ; 5 –  $484.69 \text{ кг/м}^3$ ; 6 –  $581.6 \text{ кг/м}^3$ ; 7 –  $613.6 \text{ кг/м}^3$ ; 8 –  $644.8 \text{ кг/м}^3$ ; 9 –  $678.56 \text{ кг/м}^3$ ; 10 –  $707.6 \text{ кг/м}^3$ ;

На рис.2 представлено схематическое изображение P-T диаграммы.

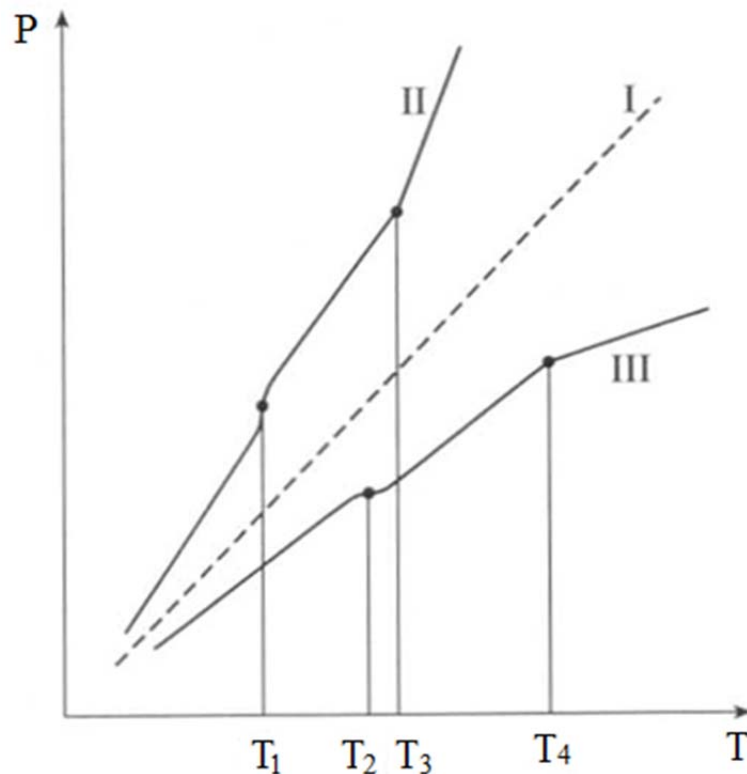


Рис.2. Схематическое изображение P - T диаграммы. I – изохора  $\rho = \rho_k$ , проходящая без перегибов и изломов, т.е. соответствующая критической температуре на линии фазового равновесия; II и III – изохоры при  $\rho > \rho_k$  и  $\rho < \rho_k$  соответственно. Точки перегиба на II и III соответствуют фазовым переходам жидкость – жидкость (с температурами переходов  $T_1$  и  $T_2$ ), точки излома – фазовым переходам жидкость – пар (с температурами переходов  $T_3$  и  $T_4$ )

Общая картина всех P-T диаграмм имеет аналогичный вид. Линии фазовых переходов ж-ж и ж-п и их критические параметры по мере увеличения содержания воды в смеси приближаются друг к другу (Рис.3).

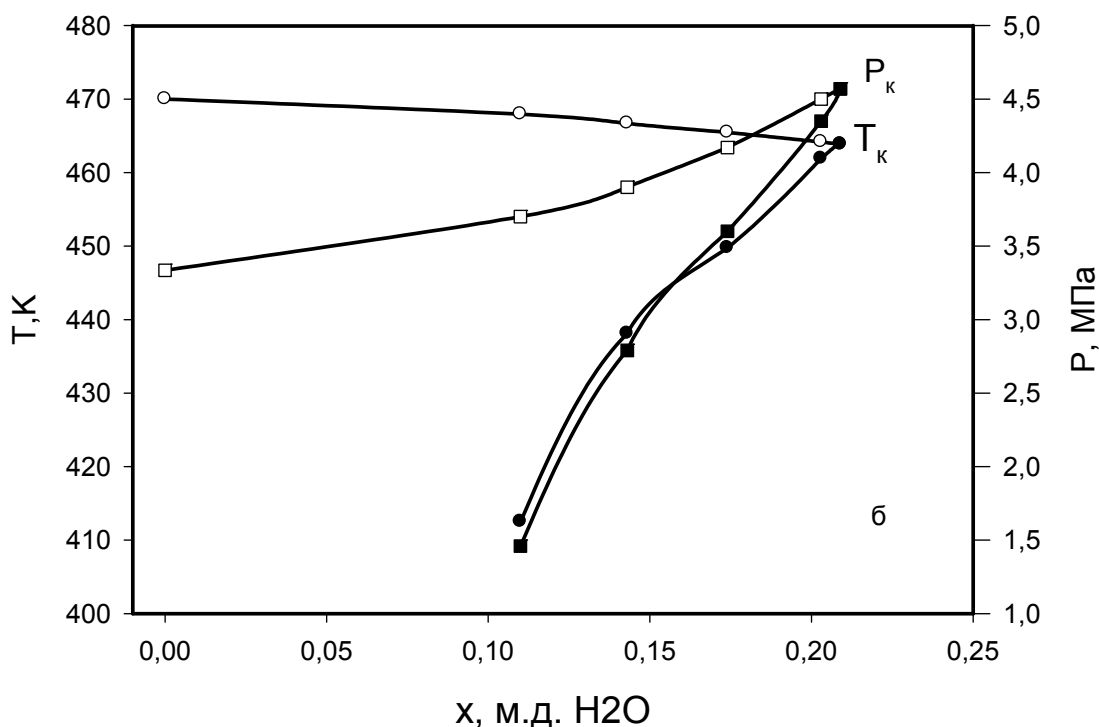


Рис. 3 Нижний локус критических точек системы вода-н-пентан.

При концентрации, равной 0.257 моль д. для системы н-гексан – вода и 0.209 моль д. для системы н-пентан-вода, линии фазового равновесия имеют общую точку касания, где критические параметры их совпадают. Эта точка является верхней конечной критической точкой (ВККТ). Параметры этой точки определены для системы н-пентан-вода  $T_k = 463.8$  К и  $P_k = 4.57$  МПа, а для системы н-пентан-вода  $T_k = 495.3$  К и  $P_k = 528$  МПа, которые хорошо согласуются с данными других авторов.

На высокотемпературном адиабатическом калориметре конструкции Х.И. Амирханова были получены экспериментальные данные изохорной теплоемкости  $C_{VX}$  бинарной системы н-гексан-вода в одно-, двух- и трехфазных состояниях для четырех концентраций : 0.119; 0.166; 0.199; 0.256 мол. долей H<sub>2</sub>O по изоходам в интервале плотностей  $\rho = 121.07-454.55$  кг/м<sup>3</sup> и температур  $T = 312 - 503$  К. Для каждой измеренной изохоры были обнаружены два скачка изохорной теплоемкости. Фазовый переход, связанный с растворением компонентов (жидкость-жидкость), более плавный и происходит в некотором интервале температур. Резкий скачок теплоемкости  $C_{VX}$  связан с фазовым переходом жидкость-газ, происходящим в бинарной смеси н-гексан - вода. По данным теплоемкости  $C_{VX}$ , построены кривые фазового равновесия жидкость – газ в зависимости от плотности и состава (рис.4).

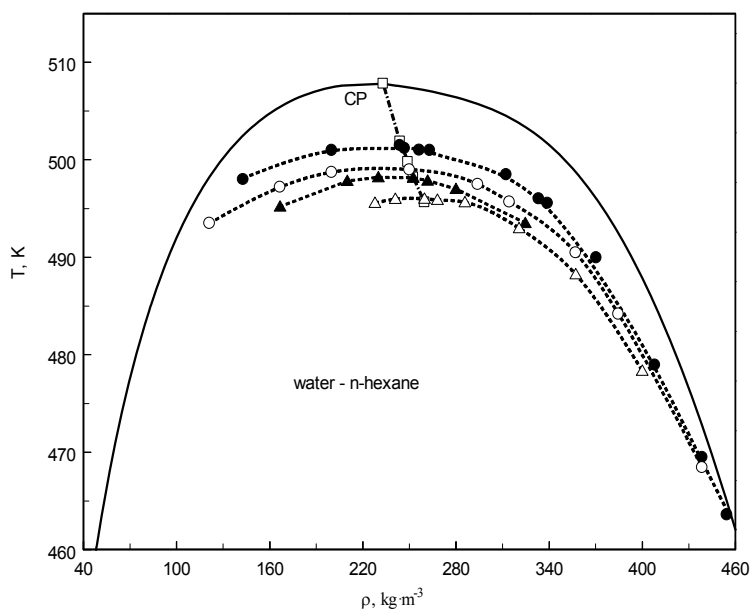


Рис.4. Кривые фазового равновесия жидкость-газ для чистого н-гексана [2] и различных исследованных составов: ●-  $x=0.119$  м. д.  $H_2O$ ; ○-  $x=0.166$  м. д.  $H_2O$ ; ▲-  $x=0.199$  м. д.  $H_2O$ ; △-  $x=0.256$  м. д.  $H_2O$ ; □ – критические точки смеси; CP – критическая точка чистого н-гексана.

Параметр Кричевского является одним из точных методов (инструментом) для исследования термодинамических свойств разбавленных растворов вблизи критической точки, т.к. он напрямую связан с микроскопическими и структурными свойствами системы. Параметр Кричевского рассчитывался из начальных наклонов (при  $x = 0$ ),  $(dT_C/dx)$  и  $(dP_C/dx)$  критических линий  $T_C(x)$  и  $P_C(x)$  смеси и значения наклона кривой давления насыщенного пара  $(dP_S/dT)_{CXC}$  чистого растворителя (н-гексана) в критической точке по формуле:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{V_C T_C}^{\infty} = \left(\frac{dP_C}{dx}\right)_{CRL}^C - \left(\frac{dP_S}{dT}\right)_{CXC}^C \left(\frac{dT_C}{dx}\right)_{CRL}^C$$

где “CXC” и “CRL” индексы, относящиеся к кривой давления насыщенного пара и критической линии, соответственно.

Значение параметра Кричевского для смеси н-гексан - вода вблизи критической точки н-гексана по нашим  $T_C(x)$  данным составило  $(\partial P / \partial x)_{T_C V_C}^{\infty} = (11.715 \pm 0.1)$  МПа.

Используя полученное значение параметра Кричевского, были рассчитаны наиболее важные термодинамических свойства: парциальный молярный объем  $\bar{V}_2^{\infty}$ , парциальная молярная энтальпия  $\bar{H}_2^{\infty}$  воды в бесконечном разбавлении смеси н-гексан - вода, коэффициент распределения пар-жидкость  $K_D$  и кроссоверный вириальный коэффициент  $B_{12}$ . Были также рассчитаны структурные (прямой  $C_{12}$ , полный  $H_{12}$  корреляционные интегралы и размер кластера  $N_{exc}^{\infty}$ ) свойства бесконечно разбавленных растворов, которые также напрямую связаны с параметром Кричевского и имеют важное теоретическое значение для изучения природы межмолекулярных взаимодействий между молекулами растворителя и растворяемого вещества.

Полученные экспериментальные  $C_{VX}$  данные вблизи критических точек для смеси были проанализированы и интерпретированы согласно теории изоморфизма критических явлений в бинарных смесях. Изохорная теплоемкость смеси н-гексан - вода при любых концентрациях от 0 до концентрации верхней конечной критической точки ( $x_{BKKT}$ ) вдоль

критической изохоры ведет себя подобно изохорной теплоемкости чистой жидкости (н-гексан) при любых температурах (Рис.5).

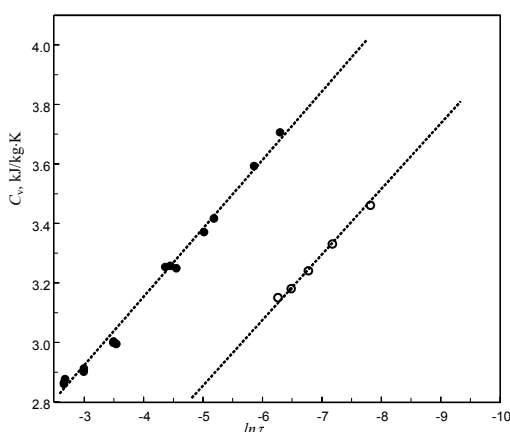


Рис.5. Изохорная теплоемкость  $C_v$  чистого н-гексана и смеси н-гексан - вода в зависимости от функции  $\ln \tau$  вдоль критических изохор. ● – чистый н-гексан по данным Амирханова и др.[2] ( $\rho_C = 233.18 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ ); ○ – смесь н-гексан-вода  $x=0.166$  мол. доли  $\text{H}_2\text{O}$  вдоль критической изохоры ( $\rho_C = 249.78 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ ).

Компаративные исследования комплекса  $C_v$ , PVT теплофизических свойств бинарной расслаивающейся системы н-гептан-вода проведены в диапазоне температур 373.15 – 591.15 К и плотностей 0.118 – 0.502 г/см<sup>3</sup> с содержанием 0.147, 0.295, 0.420 мольных долей полярного компонента (воды).

Исследования проведены на созданной, на основе методики высокотемпературного адиабатного калориметра Х.И. Амирханова [4], полностью автоматизированной экспериментальной установке по одновременному измерению  $C_v$  и PVT свойств жидкостей и газов [5]. Автоматизация была произведена на базе цифровых измерительных и контролирующих приборов: мультиметров Keithley, терморегуляторов LakeShore, источника питания GoodWill Instek, цифрового датчика давления Курант ДИ-В и персонального компьютера. Применение цифрового датчика давления позволило в рамках одного эксперимента проводить исследования PVT свойств и температурной зависимости изохорной теплоемкости. Для полной автоматизации авторами разработано программное обеспечение, позволяющее в реальном времени наблюдать за процессом эксперимента и сохранять измеряемые параметры на ПК, для их последующего использования. Данное программное обеспечение зарегистрировано в Федеральной службе по интеллектуальной собственности [6, 7].

Изохорная теплоемкость и PVT,  $\alpha$  свойства системы н-гептан - вода исследованы в диапазоне температур 373.15 К ÷ 591.15 К и плотностей 0.1118 г./см<sup>3</sup> ÷ 0.502 г./см<sup>3</sup> с содержанием 0.053 мольных долей ÷ 0.420 мольных долей (м.д.) полярного компонента в областях трехфазного состояния (жидкость-жидкость-пар), двухфазного (жидкость-пар), гомогенного (жидкость, пар), включая кривые фазовых равновесий. Для каждой из исследованных концентраций измерения проведены по 10-11 изохорам.

В отличие от изученных ранее компонентов н-гептана и воды [2, 8] на изохорах системы н-гептан-вода при повышении температуры обнаружено [9] два скачка теплоемкости, соответствующие фазовым переходам жидкость-жидкость и жидкость – пар. На изохорах давления фазовые переходы отмечаются изменениями наклона хода температурной зависимости давления  $P = f(T)$  (Рис.7). Температуры фазовых переходов определены по максимумам теплоемкостей на изохорах и температурам изменения  $(\partial P/\partial T)_v$  на изохорах давления.

Непрерывный метод измерений вдоль изохоры и автоматические записи термограмм опыта и режима адиабатичности калориметрической системы позволяют приблизиться к точкам фазовых переходов на величину температурного шага измерений ( $\Delta T \approx 0.02 \div 0.05$  К).

По значениям температур на изохорах теплоемкости и давления, соответствующим фазовым переходам, определены параметры фазовых равновесий и построено семейство кривых сосуществования фаз жидкость-жидкость и жидкость – пар (Рис.6)

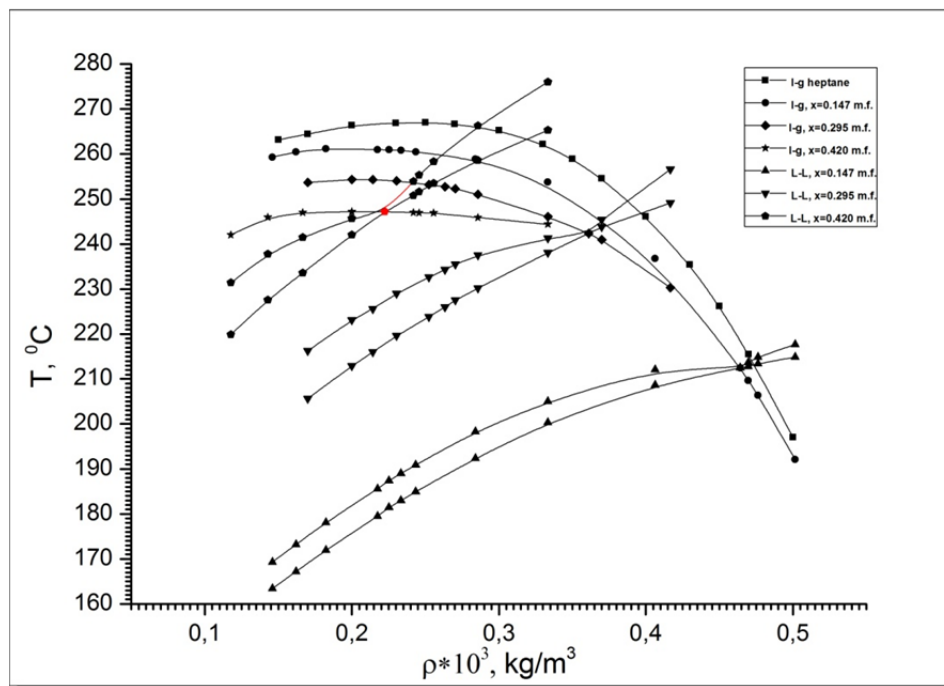


Рис.6. Кривые сосуществования фаз жидкость-газ(l-g) и жидкость-жидкость(L-L) системы  $[x\text{H}_2\text{O}-(1-x)\text{C}_7\text{H}_{16}]$ .

В исследованном диапазоне концентраций полярного компонента кривые сосуществования жидкость - пар системы н-гептан - вода имеют форму параболы, аналогичную форме пограничной кривой н-гептана. Обнаружено, что присутствие полярного компонента деформирует кривую фазового равновесия  $\rho = f(t)$  и снижает значение критической температуры смеси с увеличением содержания полярного компонента. Кривые фазового равновесия жидкость-жидкость системы н-гептан-вода расщепляются на две ветви, одна из которых соответствует началу фазового перехода, вторая - его окончанию, соответственно тому обстоятельству что, как показывает эксперимент, фазовый переход жидкость-жидкость происходит в некотором температурном интервале, величина которого на некоторых изохорах достигает 10 градусов (Рис.6). Определены области трехфазного расслоения системы н-гептан – вода. Как видно из (Рис.6), параметры областей трехфазного расслоения зависят от содержания полярного компонента.

При повышении температуры по изохоре давление в системе растет. Наклоны изохор давления различны в трехфазном, двухфазном, гомогенном состояниях. По определенным параметрам фазовых переходов  $P_s, T_s$  построены фазовые диаграммы давление-температура  $P = f(T)$  системы н-гептан-вода. На рисунке приведена фазовая диаграмма для концентрации воды в н-гептане 0.147 м.д. (Рис.7). Штриховая линия, соединяющая изломы на изохорах давления является линией фазового равновесия жидкость-пар.

Подробные комплексные исследования теплофизических свойств и фазовых диаграмм сложных термодинамических систем, состоящих из неполярных (углеводород)

и полярных (вода) компонентов в широком диапазоне параметров и состояний проводятся впервые.

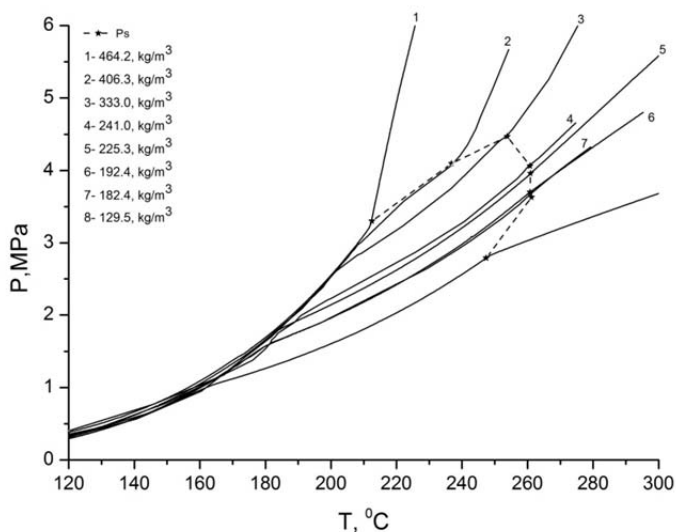


Рис.7. Изохоры давления и фазовая диаграмма  $P_s=f(T_s)$  для системы  $[xH_2O-(1-x)C_7H_{16}]$ ,  $x=0.147$  м.д.

1. Rasulov S, Khamidov M (1999) Set for simultaneous measurement of pressures, temperature, volume and viscosity of liquids and gases. Russ. Tech. Exp. Instr.. 148-150.

2. I.M.Abdulagatov, A.R.Bazaev, J.W.Magee, S.B.Kiselev, J.F. ElyPVTx measurements and crossover equation of state of pure n-hexane and dilute aqueous n-hexane solutions in the critical and supercritical regions // Ind. Eng. Chem. Res. – 2005. – V. 44. – P. 1967–1984.

3. Х.И.Амирханов, Б.Г.Алибеков, Д.И.Вихров, В.А. Мирская Изохорная теплоемкость и другие калорические свойства углеводородов метанового ряда // Махачкала: Даг. книжное из-во, 1981. – 134с.

4. Степанов Г.В., Полихрониди Н.Г., Мирская В.А. Методика экспериментального исследования изохорной теплоемкости жидкостей и газов. // Методика ГСССД, зарегистрирована ВНИЦ СМВ, № ГСССД МЭ 115-03, 20035.

5. V.A. Mirskaya, D.A. Nasarevich, N.V. Ibaov, Automated Experimental Facility to Investigate a Complex of Thermophysical Properties of Liquids and Gases. High Temperature, 2016, vol.54, № 2, pp.223-228.

6. Мирская В.А., Назаревич Д.А., Ибаов Н.В. Программа для контроля адиабатичности и термостатирования в процессе измерения изохорной теплоемкости. Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ. №2010617623. 2010.

7. Мирская В.А., Назаревич Д.А., Ибаов Н.В. Программа для автоматизации процесса измерения комплекса теплофизических свойств на установке по измерению изохорной теплоемкости. Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ. №2014660114. 2014.

8. Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Алибеков Б.Г. Изохорная теплоемкость воды и водяного пара. // Махачкала: 1969. – 216 с.

9. V.A. Mrskaya, N.V. Ibaov, D.A. Nasarevich. Experimental Investigaton of the Isochoric Heat Capacity of the n-Heptane-Water Binary System. High Temperature, 2015, vol.53, № 5, pp.658-667.



# ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА КВАНТОВЫЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ В ВЕЙЛЕВСКОМ ПОЛУМЕТАЛЛЕ

3.3. Алисултанов, Г.О. Абдуллаев

Используя алгебраический подход мы исследовали уровни Ландау в вейлевском полуметалле в скрещенных магнитном и электрическом полях. Мы исследовали осцилляции квантовой емкости для случаев сильного и слабого электрического полей.

В настоящей работе мы исследуем квантовые осцилляции в вейлевских и дираковских полуметаллах в скрещенных магнитном и электрическом полях. Такие исследования в графене проведены в работах [19-24]. Гамильтониан электронов вблизи вейлевской точки имеет вид

$$\hat{H} = \pm v_F \boldsymbol{\sigma} \mathbf{p}, \quad (1)$$

где  $\pm$  означает киральность вейлевской точки,  $\mathbf{p}$  есть импульс электронов вблизи точек Вейля:  $\mathbf{p} = \hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}_+)$  и  $\mathbf{p} = \hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}_-)$ ,  $v_F$  есть скорость Ферми носителей,  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  есть матрицы Паули. Гамильтониан носителей вблизи точек Вейля в скрещенных магнитном  $\mathbf{H} = (0, 0, H)$  и электрическом  $\mathbf{E} = (0, E, 0)$  полях записывается в виде

$$\hat{H} = v_F \begin{pmatrix} \hat{p}_z + \frac{e}{v_F} E y & \hat{p}_x - i\hat{p}_y - \frac{e}{c} H y \\ \hat{p}_x + i\hat{p}_y - \frac{e}{c} H y & -\hat{p}_z + \frac{e}{v_F} E y \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Далее, мы введем новые переменные  $p_x - \hbar l_H^{-2} y = -\hbar \bar{y} / l_H$  и запишем операторы вторичного квантования  $a = (\bar{y} + \partial / \partial \bar{y}) / \sqrt{2}$  и  $a^+ = (\bar{y} - \partial / \partial \bar{y}) / \sqrt{2}$ . Тогда получаем

$$\hat{H} |\psi\rangle = \bar{\varepsilon} |\psi\rangle, \quad (3)$$

где

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon - v_0 p_x, \quad (4)$$

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} v_F p_z + A(a + a^+) & B a \\ B a^+ & -v_F p_z + A(a + a^+) \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где  $A = e E l_B / \sqrt{2}$ ,  $B = \sqrt{2} v_F \hbar / l_B$ ,  $v_0 = c E / H$ . Это уравнение можно переписать в виде

$$(\mathbf{J} + \mathbf{K}) |\psi\rangle = (\bar{\varepsilon}^2 - v_F^2 p_z^2) |\psi\rangle, \quad (6)$$

где  $\hat{J} = -A^2 (a a + a^+ a^+) - 2\bar{\varepsilon} A (a + a^+) + (B^2 - 2A^2) a^+ a$ ,  $\mathbf{K} = \begin{pmatrix} B^2 - A^2 & -AB \\ AB & -A^2 \end{pmatrix}$ .

Диагонализация оператора в (6) и решение этого уравнения приведены в [2]. Используя результаты этой работы, получим

$$\varepsilon_{n, p_x, p_z} = \text{sgn}(n) v_F \sqrt{(1 - \beta^2)^{3/2} 2\hbar^2 l_H^{-2} n + p_z^2 (1 - \beta^2)} + v_0 p_x \quad \text{for } n \neq 0 \quad (7)$$

$$\varepsilon_{0, p_x, p_z} = \pm \sqrt{(1 - \beta^2)} v_F p_z + v_0 p_x \quad \text{for } n = 0. \quad (8)$$

где  $\beta = v_0 / v_F$ .

Квантовая емкость определяется как

$$C = -e^2 \int_0^{\infty} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \rho(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (9)$$

где  $f(\varepsilon) = (\exp((\varepsilon - \mu)/k_B T) + 1)^{-1}$  есть функция распределения Ферми-Дирака,  $\mu$  – химический потенциал. Для осциллирующей части плотности состояний получим

$$\rho_{osc} = \frac{L_x L_z}{(2\pi)^2} \frac{\gamma^{1/2}}{4\pi\hbar\nu_0 l_H} \sum_{k=1} \frac{1}{k^2} \left\{ \cos \pi \left( k \bar{\xi}_{\varepsilon} + \frac{1}{4} \right) - \cos \pi \left( k \xi_{\varepsilon} + \frac{1}{4} \right) \right\}. \quad (10)$$

где  $\bar{\xi}_{\varepsilon} = \frac{(\varepsilon - \nu_0 p_{x \max})^2 l_H^2}{\gamma^3 \nu_F^2 \hbar^2}$ ,  $\xi_{\varepsilon} = \frac{\varepsilon^2 l_H^2}{\gamma^3 \nu_F^2 \hbar^2}$ . Тогда после несложного интегрирования получим следующее выражение для осциллирующей части квантовой емкости при низких температурах

$$C_{osc} = e^2 \frac{L_x L_z}{(2\pi)^2} \frac{\gamma^{1/2}}{4\pi\hbar\nu_0 l_H} \sum_{k=1} \frac{1}{k^2} \times \left\{ \frac{\bar{\chi}_k}{\sinh \bar{\chi}_k} \cos \left( \pi k \bar{\xi}_{\mu} + \frac{\pi}{4} \right) - \frac{\chi_k}{\sinh \chi_k} \cos \left( \pi k \xi_{\mu} + \frac{\pi}{4} \right) \right\}, \quad (11)$$

где  $\bar{\chi}_k = \pi k \bar{\xi}_{\mu} k_B T$ ,  $\chi_k = \pi k \xi_{\mu} k_B T$ . На рис. 1. показан терм с  $k=1$  в случае слабых электрических полей, которые являются обычными в лабораторных условиях.

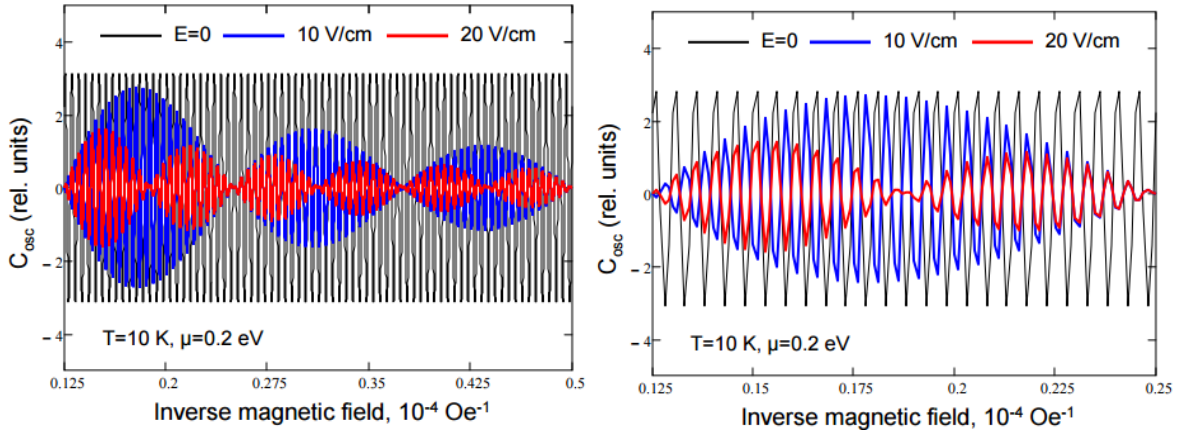


Рис. 1. Осциллирующая часть квантовой емкости как функция обратного магнитного поля.

Если положить  $\nu_F = 10^7$  cm/sec, то в магнитном поле 1 Т коллапс уровней Ландау происходит при  $E_0 \approx 10^3$  V/cm. Если размер образца  $L_y = 100\mu\text{m}$ , то  $U_0 \approx 10$  V.

## Литература

- [1] V. Lukose, R. Shankar, G. Baskaran, Phys. Rev. Lett. **98**, 116802 (2007)
- [2] Peres N. and Castro E. V., J. Phys.: Condens. Matter, **19**, 406231 (2007)
- [3] 3.3. Алисултанов, Письма в ЖЭТФ **99**(12), 813 (2014)
- [4] 3.3. Алисултанов, Письма в ЖЭТФ **99**(4), 258-262 (2014)
- [5] Z.Z. Alisultanov, M.S. Reis., EuroPhysLett. **113**, 28004 (2016)
- [6] Z.Z. Alisultanov, M.S. Reis, Solid State Communications **234–235**, 26–30 (2016)

## МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФРАГМЕНТОВ МЕТЕОРИТА «ЧЕЛЯБИНСК»

<sup>1</sup>Гусейнов М.М., <sup>2</sup>Таскаев С.В., <sup>1</sup>Камилов И.К., <sup>1</sup>Казанова Э.

<sup>1</sup>ФГБУН «Институт физики им.Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН»,  
Махачкала, Россия. [gusmagm@yandex.ru](mailto:gusmagm@yandex.ru)

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет», Челябинск, Россия.

Метеорит - твёрдое вещество размером от микронов до десятков метров, упавшее из космоса на планеты Солнечной системы. По классификации, основанной на структуре, химическом, минералогическом и изотопном составе, метеориты подразделяют на три большие группы: каменные, железные и железокаменные. Они имеют сложную структуру и химический состав, обусловленный присутствием в них большого количества минералов, представляющих осколки различных космических объектов (в том числе и астероидов), возникших в самых разных космических условиях: металлического железа, магнетита, гематита, минералов оливина, ортопироксена, диопсида, плагиоклаза, стекла полевошпатового состава, троилита, камасита, тэнита, хизлевудита, хромита, состоящих из большого количества химических элементов и их различных изотопов и даже следов воды. Изучение состава, особенностей строения и физических свойств кристаллов метеоритов как внеземного вещества, представляет научную и практическую ценность, которое позволяет получать информацию о влиянии экстремальных космических условий на формирование состава и кристаллической структуры; о фазовых превращениях и технологических условиях их синтеза; о процессах эволюции вещества планет Солнечной системы и Вселенной в целом. Комплексными исследованиями ряда авторов показано, что метеорит «Челябинск», является уникальным и относится к редкому типу каменного хондрита LL5 с ударной фракцией S4 и нулевой степенью выветривания W0. Считается, что метеорит практически остался таким, каким и сформировался в начале зарождения самой Солнечной системы 4 – 4,5 миллиарда лет назад, возник в астероидном поясе между Марсом и Юпитером и раньше был частью одного большого астероида, является крупнейшим после «тунгусского метеорита» космическим объектом, упавшим на Землю и комплексно исследованным буквально через несколько дней после его падения. Поэтому его свойства, не подвергшиеся длительному воздействию земных условий, могут быть ценными с точки зрения сравнения их с подобными же свойствами земных горных пород и минералов. Нами исследованы два фрагмента метеорита «Челябинск» в интервале температур 300-832 К. Спектры ядер <sup>57</sup>Fe в них представляют суперпозицию нескольких зеемановских секстетов и квадрупольных дублетов, температурные зависимости которых испытывают аномалии в отдельных интервалах температур. Определён примерный фазовый состав, распределение сверхтонких полей на ядрах <sup>57</sup>Fe и их сравнение для разных фрагментов. Из данных для изомерных сдвигов  $\delta$  и квадрупольных расщеплений  $\Delta E$  отдельных спектров <sup>57</sup>Fe следует, что в метеоритах, как сложных локально-неоднородных системах, реализуются все возможные для железа валентные состояния, соответствующие электронным конфигурациям  $3d^6$ ,  $3d^5$ ,  $3d^4$ ,  $3d^2$ . Предлагается качественное объяснение данных эксперимента в рамках концепции магнитно-структурных фазовых переходов.

# КРИТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХВЕРШИННОЙ АНТИФЕРРОМАГНИТНОЙ МОДЕЛИ ПОТТСА С ПРИМЕСЯМИ

А.К. Муртазаев<sup>1,2</sup>, А.Б. Бабаев<sup>1,3</sup>, Г.Я. Атаева<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> *Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского Научного Центра Российской Академии Наук, Махачкала, Россия*

<sup>2</sup> *Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия*

<sup>3</sup> *Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Россия*

<sup>4</sup> *Дагестанский государственный университет народного хозяйства, Махачкала, Россия*

E-mail: [ataeva20102014@mail.ru](mailto:ataeva20102014@mail.ru)

Неидеальные черты присущие реальным системам, оказывают значительное влияние на фазовые переходы и критические явления в магнитных системах, в частности присутствие немагнитных примесей в системе может изменить род фазового перехода [1, 2]. Применение методов Монте-Карло позволило изучать более реалистичные модели и учитывать усложняющие факторы всегда присутствующие в реальных материалах [2, 3]. В качестве моделей реальных физических систем, могут выступать, двумерные статистические системы, такие как модель Поттса, критическое поведение которой весьма богато и интересно само по себе. Наиболее интересным на сегодня объектом для изучения является антиферромагнитная двумерная модель Поттса на треугольной решетке. Обусловлено это тем, что двумерные решеточные модели описывают большой класс реальных физических систем: слоистые магнетики, пленки жидкого гелия, сверхпроводящие пленки и др.[4]

В данной работе исследуются фазовые переходы в двумерной антиферромагнитной модели Поттса на треугольной решетке с примесями при концентрации спинов  $p=0.90$ ;  $0.80$  на основе методов Монте-Карло. Рассматривались системы с периодическими граничными условиями и линейными размерами  $L \times L = N$ ,  $L=9-144$ .

Гамильтониан подобной системы имеет вид [5].

$$H = -\frac{1}{2}J \sum_{i,j} \rho_i \rho_j \cos \theta_{i,j}, \quad S_i = 1, 2, 3 \quad (1)$$

где  $J$ –параметр обменного антиферромагнитного взаимодействия ближайших соседей ( $J < 0$ );  $\rho_i = 1$ , если узел  $i$  занят магнитным атомом,  $\rho_i = 0$ , если в узле находится немагнитная примесь;  $\theta_{i,j}$ –угол между взаимодействующими спинами  $S_i$ -  $S_j$ .

Для анализа характера фазового перехода и определения критических температур был использован метод кумулянтов Биндера четвертого порядка [6],

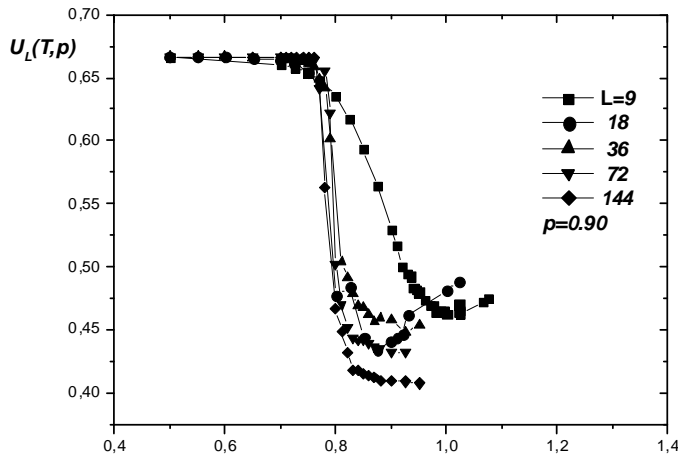
$$V_L(T, p) = 1 - \frac{\langle E^4 \rangle_L}{3 \langle E^2 \rangle_L^2}, \quad (2)$$

$$U_L(T, p) = 1 - \frac{\langle m^4(T, p; L) \rangle_L}{3 \langle m^2(T, p; L) \rangle_L^2}, \quad (3)$$

где  $E$ –энергия и  $m$ –намагниченность системы с линейным размером  $L$ . Выражения (2) и (3) позволяют определить  $T_c(p)$  с большой точностью в фазовых переходах первого и второго рода соответственно. Данный метод, хорошо зарекомендовал себя и при определении рода ФП. Достоверным фактом является несколько отличительных черт

характерных для ФП [7]: для ФП первого рода характерно то, что усредненная величина  $V_L(T, p)$  стремится к некоторому нетривиальному значению  $V^*$  согласно выражению

$$V(T, p) = V^* + bL^{-d}, \quad (4)$$



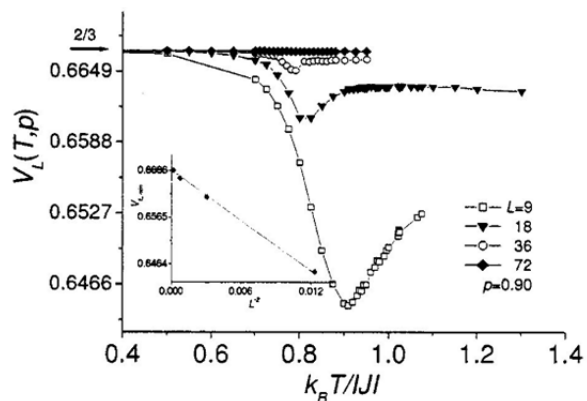
**Рис 1.** Температурная зависимость кумулянтов Биндера  $U_L(T, p)$  разбавленной АФ-модели Поттса при  $p=0.90$

методом подробно описана в работах [8-12].

Характерные зависимости кумулянтов Биндера  $U_L(T, p)$  для сильноразбавленной антиферромагнитной модели Поттса от температуры для систем с разными линейными размерами  $L$  приведены на рис. 1. Здесь и далее на всех рисунках погрешность данных не превосходит размеров символов используемых для обозначения зависимости. Как видно из рис. 1 в критической области наблюдается четко выраженная точка пересечения, что и свидетельствует о ФП второго рода. Кроме того, этот рисунок демонстрирует насколько точно можно определить критическую температуру  $T_c$ . На рис.2 показаны зависимости кумулянтов Биндера  $V_L(T, p)$  от температуры для систем с разными линейными размерами при  $p=0.90$ . Из рис. 2, хорошо видно стремление величины  $V_L(T, p)$  к  $2/3$  при  $L \rightarrow \infty$ . Такое поведение, как отмечалось выше, характерно для ФП второго рода [7]. Аналогичное поведение наблюдалось и для систем при концентрации спинов  $p=0.80$ . Определенные методом кумулянтов Биндера критические температуры  $T_M(p)$  в единицах  $|J|/k_B$  равны:  $T_M(1.00)=0.940(1)$ ,  $T_M(0.90)=0.79(1)$ ,  $T_M(0.80)=0.65(2)$ ,  $T_M(0.70)=0.42(3)$ ,  $T_M(0.65)=0.35(4)$ .

Для всех рассмотренных систем, в которых наблюдается ФП второго рода нами на основе теории конечно-размерного скейлинга (КРС) [13, 14] рассчитывались

при  $L \rightarrow \infty$  и  $T = T_c(L)$ , где  $V^*$  отлична от  $2/3$ ; минимальная величина  $U_{L, \min}(T = T_{\min}, p)$  расходится  $U_{L, \min}(T = T_{\min}, p) \rightarrow -\infty$  при  $L \rightarrow \infty$ ; при ФП второго рода усредненная величина  $V_L(T, p)$  при  $T = T_c(L)$  будет стремиться к значению  $2/3$ , а кривые температурной зависимости кумулянтов Биндера  $U_L(T, p)$  будут иметь четко выраженную точку пересечения. Методика определения рода ФП этим



**Рис 2.** Температурная зависимость кумулянтов Биндера  $V_L(T, p)$  разбавленной АФ-модели Поттса при  $p=0.90$

статические критические индексы (КИ) теплоемкости  $\alpha$ , восприимчивости  $\chi$ , намагниченности  $\beta$  и КИ радиуса корреляции  $\nu$ .

Таким образом, в настоящей работе с соблюдением единой методики исследовано влияние примесей на фазовые переходы в двумерной антиферромагнитной модели Поттса на треугольной решетке при  $p=0.90$ . Рассчитаны КИ. Основываясь на полученных данных можно сделать вывод: внесение сильного замороженного беспорядка в виде немагнитных примесей в двумерную чистую структуру, описываемой антиферромагнитной моделью Поттса, приводит к смене ФП первого рода на ФП второго рода. Такое поведение, а именно смена рода фазового перехода, связана с тем, что примеси вносимые в систему приводят к подавлению флуктуационной неустойчивости.

- [1] В.С. Доценко. УФН 165, 5, 481 (1995).
- [2] Р. Фольк, Ю. Головач, Т. Яворский. УФН 173, 175 (2003).
- [3] А.К. Муртазаев, А.Б. Бабаев. ЖЭТФ 142, 1189 (2012).
- [4] Р. Бекстер. Точно решаемые модели в статистической механике. Москва: Мир, 1985. 488 с.
- [5] F.Y. Wu. Rev. Mod. Phys. 54, 235 (1982).
- [6] K. Eichhorn, K. Binder. J. Phys.: Cond. Matter 8, 5209 (1996).
- [7] D. Loison, K.D. Schotte. Eur. Phys. J. B 5, 735 (1998).
- [8] A.K. Murtazaev, A.B. Babaev, G.Y. Aznaurova. Solid State Phenomena 168–169, 357 (2011).
- [9] A.K. Murtazaev, A.B. Babaev. J. Magn. Magn. Mater. 324, 3870 (2012).
- [10] А.К. Муртазаев, А.Б. Бабаев, Г.Я. Азнаурова. ФТТ 50, 733, (2008).
- [11] А.К. Муртазаев, А.Б. Бабаев. J. Magn. Magn. Mater. 321, 2630 (2009).
- [12] А.К. Муртазаев, А.Б. Бабаев. Письма в ЖЭТФ 99, 618 (2014)
- [13] D. Loison. *Physics Letters A* **257**, 83 (1999).
- [14] M.E. Fisher, M.N. Barber. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1516 (1972).

# МОДЕЛИ НАНОМАГНЕТИКОВ С МОДУЛИРОВАННЫМИ СТРУКТУРАМИ

А.К. Муртазаев<sup>1,2</sup>, Ж.Г. Ибаев<sup>1</sup>, Я.К. Абуев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт физики им. Х.А. Амирханова Дагестанского научного центра РАН, 367003, Республика Дагестан, г. Махачкала ул. Ярагского 94, e-mail: [ibaev77@mail.ru](mailto:ibaev77@mail.ru)

<sup>2</sup>Дагестанский государственный университет, 367025, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева 43а, e-mail: [akai2005@mail.ru](mailto:akai2005@mail.ru)

## Аннотация

Методами Монте-Карло исследованы термодинамические свойства наночастиц с модулированным магнитным упорядочением. Получены температурные зависимости основных термодинамических параметров. Приведены характерные модулированные структуры наночастиц и рассчитаны параметры этих структур. Проведено сравнение модулированных структур в наночастицах и макроскопических системах.

**Ключевые слова:** наночастицы, модулированное упорядочение, ANNNI – модель, метод Монте-Карло

## Введение

Физические свойства магнитных наночастиц представляют значительный научный и прикладной интерес. Критические размеры системы, при которых наблюдаются размерные эффекты в наночастицах зависят от формы частицы, анизотропии и др. [1]. Кроме того вопрос о том, когда значимые изменения основных физических характеристик компактного материала наступают при уменьшении размеров его частиц является дискуссионным. Например, в некоторых работах [2] считается, что такое влияние возможно, когда отношение числа поверхностных атомов к общему числу атомов в частице приближается к 0,5. В работе [3] предложена интересная переформулировка этого критерия в применении к магнитным наночастицам. Если предположить, что в поверхностном слое толщиной  $\Delta r$  («параметр дефектности») число обменных связей вдвое меньше, чем в объеме частицы, и что температура Кюри прямо пропорциональна объемной плотности обменных связей, получается, что «параметр дефектности»  $\Delta r$  зависит от радиуса частицы  $r$ . Отсюда следует, что чем меньше размеры магнитных частиц, тем на большую эффективную глубину простираются нарушения их регулярной структуры.

Вообще интенсивное изучение наночастиц как особого класса объектов началось именно с обнаружения у них необычных магнитных свойств. К числу таких свойств можно отнести, прежде всего, суперпарамагнетизм [4], магнитную однодоменность [5], процессы намагничивания которые чувствительны не только к характеру магнитного упорядочения, но и к его размеру, форме, магнитной анизотропии [6], эффекты магнитного квантового туннелирования [7], эффекты гигантского и колоссального магнитосопротивления [8]. Представляют интерес также и магнитные фазовые переходы первого рода, при котором частица магнитное упорядочение в частицах исчезает скачком и система переходит в парамагнитное состояние, минуя суперпарамагнитное, для которого характерно сохранение магнитного упорядочения ниже точки Кюри [9].

В последнее время предпринимаются попытки исследовать влияние внутреннего строения (микроструктуры) наночастиц на магнитные характеристики

реальных наноматериалов [5]. Результаты теоретических исследований на относительно простых моделях редко дают приемлемое описание для реальных магнитных наноматериалов, так как не учитывают их микроструктуру, в частности влияние границ и дефектов на локальную намагниченность [10]. Наибольший успех достигнут при использовании численных расчетов в рамках теории микромагнетизма [11]. Даже если наночастица имеет бездефектную кристаллическую структуру, разное локальное окружение атомов на границе частицы и внутри нее приводит к неоднородной намагниченности в частице и к искажению идеальной коллинеарной магнитной структуры [12]. Расчеты показывают, что при конечной температуре намагниченность уменьшается по направлению из центра частицы к ее границе [13], при этом магнитный момент каждого отдельного поверхностного атома может быть больше, чем у атомов в объеме [14]. Уменьшение намагниченности на поверхности частицы по сравнению с объемом обусловлено энергией поверхностных спин-волновых возбуждений, [15] иными словами, более выраженным действием тепловых флуктуации на поверхности. Увеличение магнитного момента поверхностных атомов можно объяснить в рамках зонной теории уменьшением координационного числа, и, как следствие, сужением соответствующей энергетической зоны и увеличением плотности состояний. Этим же, по-видимому, объясняются редкие примеры появления магнитного порядка в наночастицах металлов, объемные аналоги которых немагнитны [16].

Модулированные структуры, рассматриваемые в данной статье являются частным случаем более общего явления – магнитного упорядочения с периодическим изменением компонентов атомных магнитных моментов вдоль кристаллографических направлений. Наиболее простой случай таких структур – антиферромагнитная спираль или геликоид. Она встречается в редкоземельных металлах Eu, Tb, Dy, Ho, в соединениях  $MnAu_2$  и некоторых окисных соединениях. Спиральные магнитные структуры хорошо изучены в магнетиках с малой одноионной анизотропией (существенно меньшей обменных взаимодействий) [17–20]. Однако существует широкий класс магнитоупорядоченных систем, в которых константа одноионной анизотропии сравнима или даже превосходит обменные интегралы. К таким системам можно отнести, например, редкоземельные металлы Dy, Tb [20], соединения  $CsFeBr_3$ ,  $CsFeCl_3$  [21], в которых при величине псевдоспина иона  $Fe^{2+}$   $S = 1$  константа одноионной анизотропии достигает 20–30K, тогда как обменные интегралы принимают значения 3–5 и 0.3–0.4K соответственно. К таким системам относятся также  $NiZrF_6 \cdot 6H_2O$ ,  $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$  [22], для которых отношение константы одноионной анизотропии к обменному интегралу составляет примерно 40 и 4 соответственно.

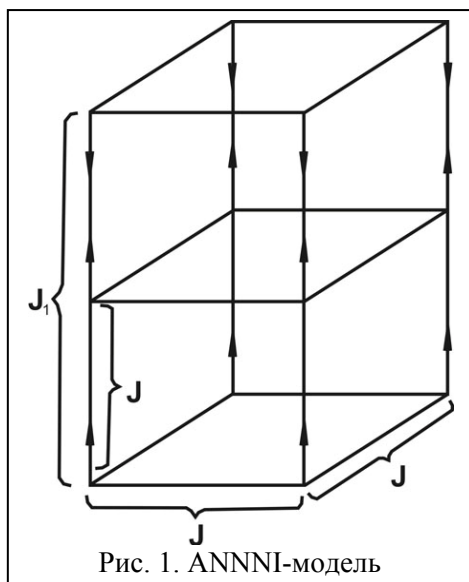
Из нанообъектов с модулированным магнитным упорядочением можно отметить тонкие пленки редкоземельных металлов, в частности гольмия [23] в которых из за обменного взаимодействия возникают спиральные структуры, пленки мультиферроиков на основе шпинелей типа  $CoCr_2O_4$  [24],  $CoFe_{0.5}Cr_{1.5}O_4$  [25], демонстрирующие уникальную коническую спиральную структуру и пленки феррита висмута в которых реализуется циклоидальная антиферромагнитная структура [26, 27].

Физические механизмы, приводящие к образованию периодических магнитных структур, весьма сложны и неодинаковы [28]. В наиболее простом случае образование спиральных магнитных структур объясняют конкуренцией положительных (ферромагнитных) обменных взаимодействий между ближайшими



магнитными слоями и отрицательных (антиферромагнитных) обменных взаимодействий между слоями, следующими за ближайшими.

Необходимо отметить, что механизм формирования модулированной магнитной структуры в редкоземельных металлах имеет ряд особенностей, а именно в таких системах существенную роль во взаимодействии локализованных магнитных



моментов играет механизм РККИ, поэтому период модулированной структуры в основном определяется особенностями поверхности Ферми этих металлов [28].

### Модель

Из большого разнообразия модулированных структур наблюдающихся в реальных магнетиках нами рассмотрены системы с синусоидальной структурой (статическая продольная спиновая волна) для которой компоненты по осям X и Y отсутствуют, а компонента по оси Z осциллирует по закону синуса или косинуса. Такая структура реализуется в некотором интервале температур ниже точки Нееля в

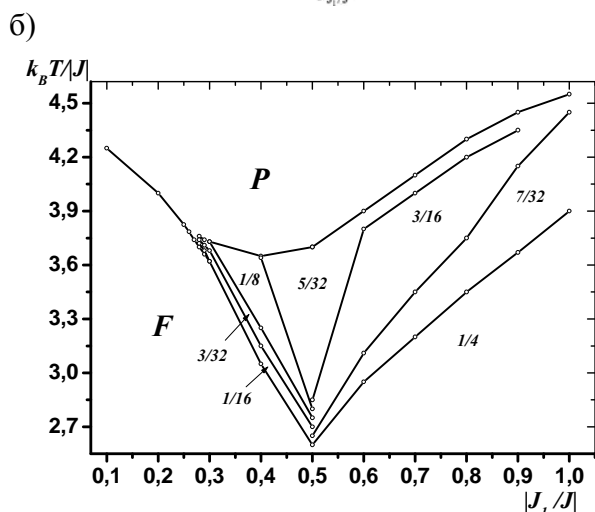
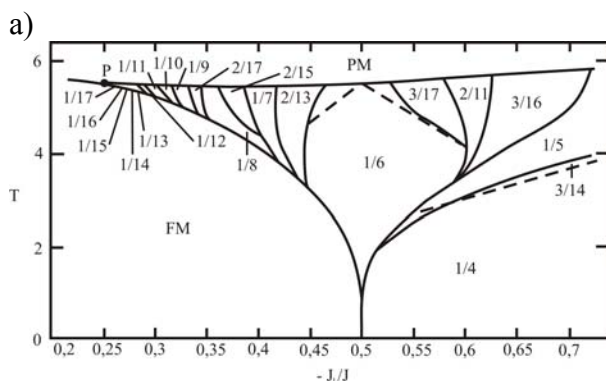


Рис. 2. Фазовая диаграмма ANNNI-модели: а) теория среднего поля [32]; б) метод Монте-Карло [34].

магнитных структур [29].

металлическом хrome и эрбии, непроводящих и полупроводниковых соединениях  $MnSe_2$ ,  $TbMnO_3$ ,  $NpAs$ .

Для исследования таких структур в статистической физике применяется анизотропная модель Изинга с конкурирующими взаимодействиями (ANNNI – модель, рис. 1) [29]. ANNNI – модель впервые была введена в 1961 году в работе [30] для описания магнитной структуры эрбия.

Гамильтониан модели:

$$H = -J \sum_{i,j} s_i s_j - J_1 \sum_i s_i s_{i+2}, \quad (1)$$

где  $J > 0$  параметр ферромагнитного взаимодействия ближайших пар спинов,  $J_1 < 0$  параметр конкурирующего взаимодействия спинов, следующих за ближайшими вдоль оси Z,  $s_i = \pm 1$ .

Помимо редкоземельных металлов и их сплавов ANNNI – модель применялась для описания длиннопериодических сверхструктур в некоторых бинарных сплавах типа  $Al_{3-x}Ti_{1+x}$ ,  $Cu_{3+x}Al_{1-x}$ ,  $Cu_3Pd$ ,  $Ag_3Mg$  в которых были обнаружены около 20 различных модулированных

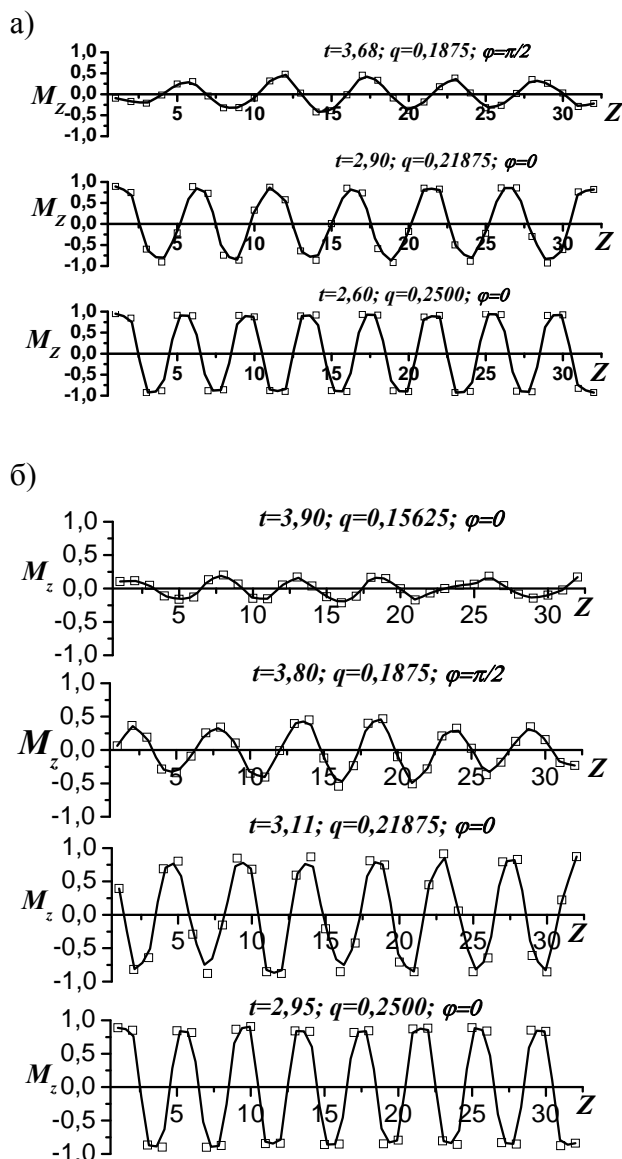


Рис. 3. Характерные модулированные структуры при  $|J_1/J|=0,6$  и  $L=32$  для различных температур: а) для наночастиц; б) для макроскопических систем.

Метрополиса метода Монте-Карло. Наночастицы с модулированными структурами получены с помощью анизотропной модели Изинга с конкурирующими взаимодействиями со свободными границами.

Исследования выполнены для наночастиц кубической формы при  $|J_1/J|=0,1 \div 1,0$  и линейных размерах системы  $L=8, 12, 16, 20, 24, 28, 32$ . Доля поверхностных спинов в частицах меняется от 16% для самой большой частицы до 38% для частицы с  $L=8$ . Расчеты проводились вдоль Марковской цепи длиной  $\tau=100\tau_0$  ( $\tau_0=10^5$  МКшагов/спин – неравновесный участок цепи, который не учитывается при термодинамическом усреднении). Начальная конфигурация задавалась исходя из фазовой диаграммы, приведенной на рис. 2а. Согласно этой диаграмме основным состоянием ANNNI-модели при  $|J_1/J| < 0,5$  является состоянием с ферромагнитным упорядочением и модулированное упорядочение с волновым числом  $q=1/4$  для остальной области изменения  $|J_1/J|$ . Свойства модулированных структур изучались с

Для исследования свойств ANNNI-модели были использованы различные теоретические методы, включая высоко- и низкотемпературные разложения, теорию среднего поля и т.д. [31, 32]. Характерной особенностью ANNNI-модели является наличие на ее фазовой диаграмме точки Лифшица (рис. 2). Эта точка, в которой сосуществуют три фазы упорядоченная, модулированная и парамагнитная.

Методами Монте-Карло в основном исследованы макроскопические системы как в области перехода «ферромагнетик – парамагнетик», так и в модулированной области [33, 34-39]. По результатам этих исследований построена фазовая диаграмма для макроскопических систем, качественно согласующаяся с диаграммой полученной другими методами [33, 34] (рис. 2б).

Исследование влияния свободной поверхности на магнитные свойства наночастиц с модулированным упорядочением, насколько нам известно, до сих пор никем не проводилось.

#### Метод исследования

Для изучения температурных зависимостей термодинамических и магнитных характеристик рассматриваемых систем, нами использован классический алгоритм

помощью величины представляющей собой усредненную намагниченность слоя перпендикулярного оси Z [34].

$$M_z = \frac{1}{L_x L_y} \sum_{i=1}^{L_x} \sum_{j=1}^{L_y} S_{ij}, \quad (2)$$

Характерные модулированные структуры, наночастиц и макроскопических систем при различных температурах представлены на рис. 3. Теоретически эти структуры можно описать с помощью гармонических функций синуса или косинуса:

$$M_z = A \cos(2\pi qz + \varphi), \quad (3)$$

где  $A$  – амплитуда,  $q$  – волновое число и  $\varphi$  – начальная фаза. Статистические флуктуации, возникающие в системе при моделировании, приводят к тому, что амплитуда не имеет строго определенного значения для всей модулированной структуры. Поэтому значение амплитуды  $A$  можно определить как арифметическое среднее

$$A = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |A_i|, \quad (4)$$

максимальных и минимальных значений амплитуд  $A_i$  волновой структуры по всей длине образца,  $n$  – число полувольт укладывающихся на длине образца. Для анализа модулированных структур использованы формулы преобразования Фурье.

Значения параметров рассчитанных с помощью преобразований Фурье для структур, изображенных на рис. 3а представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры модулированных структур наночастиц

Температура, T	Амплитуда, A	Амплитуда поверхности	Волновое число, q	Начальная фаза, $\varphi$
2,60	0,95	0,89	0,25000	0
2,90	0,87	0,81	0,21875	0
3,68	0,49	0,26	0,18750	$\pi/2$

Таблица 2. Параметры модулированных структур макросистем

Температура, T	Амплитуда, A	Волновое число, q	Начальная фаза, $\varphi$
2,95	0,90	0,25000	0
3,11	0,89	0,21875	$\pi/2$
3,80	0,50	0,18750	0
3,90	0,21	0,15625	0

Как видно по данным табл. 1 с увеличением температуры наблюдается непрерывное уменьшение амплитуды, начальная фаза принимает два значения 0,  $\pi/2$  и в наночастицах наблюдаются модулированные структуры, волновое число которых принимает только значения представленные в табл. 1. При этом границы устойчивости модулированных структур с различными значениями  $q$  зависят не только от температуры, но и от доли поверхностных спинов и отношения параметров обменного взаимодействия. Для определения степени влияния свободной поверхности на свойства модулированного упорядочения нами были рассчитаны также среднее значение амплитуды для поверхностных слоев. Для ANNNI- модели влияние поверхности распространяется как минимум на два слоя вдоль оси Z, поскольку учитываются конкурирующее взаимодействие соседей следующих за ближайшими именно вдоль этой одной оси. Поэтому при усреднении

рассматривались четыре слоя: первый, второй, предпоследний и последний. По данным таблицы видно, что среднее значение амплитуды поверхностных слоев заметно ниже среднего значения для всей наночастицы, и это уменьшение усиливается с ростом температуры. Уменьшение значения намагниченности поверхности наночастиц было предсказано ранее из расчетов [13] и обнаружено экспериментально [40].

На рис. 3б для сравнения представлены модулированные структуры макроскопических систем (т.е. систем с периодическими граничными условиями). Параметры этих структур представлены в таблице 2.

При сравнении данных таблиц 1 и 2 видно, что среднее значение амплитуды модулированной фазы для макроскопических систем выше, чем для наночастиц и это различие усиливается с ростом температуры. Такое поведение можно объяснить тем, что при расчете по формуле (4) для наночастиц учитывались также и поверхностные слои. Отметим что температурные интервалы, в которых наблюдаются модулированные структуры с одинаковыми значениями волновых векторов, различны для наночастиц и макроскопических систем. Как видно из таблиц верхние границы устойчивости той или иной модулированной структуры для наночастиц меньше чем для макроскопических систем, также для макроскопических систем дополнительно наблюдается модулированная структура с волновым числом  $q=0,15625$ , которая отсутствует у наночастиц.

При использовании методов Монте-Карло для моделирования магнитных систем предполагается, что по характеру упорядочения магнетики разделяются на ферромагнетики, ферримагнетики и антиферромагнетики. Поэтому для их описания в качестве параметра порядка используют намагниченность или вектор антиферромагнетизма. При описании термодинамических и магнитных свойств структур представленных на рис. 3 невозможно в качестве параметра порядка использовать указанные выше величины, так как для модулированных структур они принимают значение равное нулю. Поэтому в качестве параметра порядка  $m$  нами предложено использовать величину, определяемую формулой (4), т.е.  $m \equiv A$  [41].

Вычисление термодинамических параметров проводилось по следующим формулам [42]:

$$\chi = (NK) \left( \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 \right), \quad (5)$$

$$C = (NK^2) \left( \langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2 \right), \quad (6)$$

где  $\chi$  - восприимчивость,  $C$  – теплоемкость,  $N$  – число частиц в системе,  $K = |J|/k_B T$ ,  $U$  – внутренняя энергия.

Анализ характера фазовых переходов, определение температур переходов, особенностей поведения вблизи точки фазового перехода проведен на основе изучения температурных зависимостей параметра порядка, восприимчивости и теплоемкости.

### Результаты и обсуждение

Для значений  $|J_1/J| = 0, 1 \div 1, 0$  получены зависимости основных термодинамических параметров от температуры, при различных линейных размерах системы. Полученные результаты показывают, что рассматриваемые наночастицы испытывают фазовый переход из упорядоченного состояния в разупорядоченное при  $|J_1/J| \leq 0,2$ .

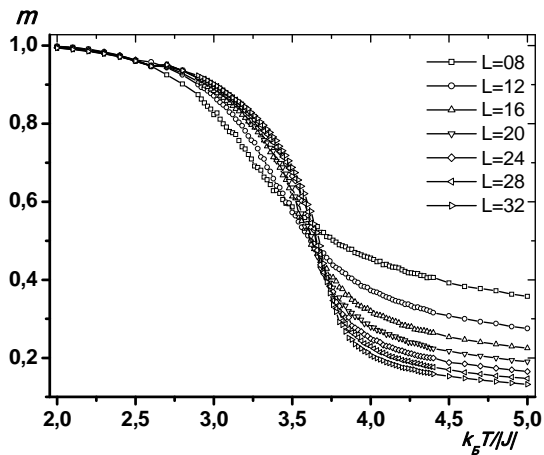


Рис. 4. Температурные зависимости параметра порядка при  $|J_1/J|=0,6$

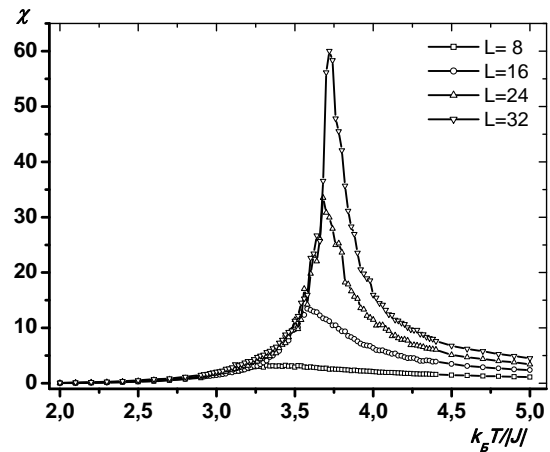


Рис. 5. Зависимость восприимчивости от температуры при  $|J_1/J|=0,6$

Модулированное упорядочение наблюдается для  $|J_1/J|>0,2$  и при достаточно больших линейных размерах системы  $L>12$ . Температурные зависимости параметров порядка (рис. 4) демонстрируют характерные для фазовых переходов спады. По рис. 4 видно, что с уменьшением линейных размеров поведение характерное для классического параметра порядка размывается.

Для восприимчивости (рис. 5.) характерны максимумы, величина и положение которых также зависят от линейных размеров системы (с уменьшением  $L$  величина максимума уменьшается и его положение смещается в сторону малых значений температуры).

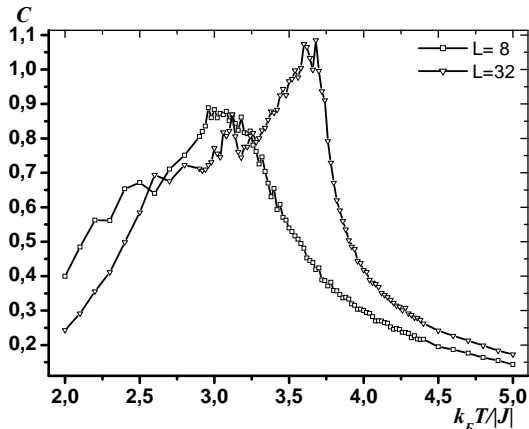


Рис. 6. Зависимость теплоемкости от температуры при  $|J_1/J|=0,6$

Наиболее интересными являются температурные зависимости теплоемкости (рис. 6). Эти зависимости демонстрируют необычное для классических систем поведение. Для систем с большими линейными размерами ( $L>12$ ) проявляются несколько пиков расположенные между двумя основными максимумами, которые характеризуют переход из однородного состояния в модулированное и из модулированного в парамагнитное. Все остальные небольшие пики, расположенные между этими двумя ответственны за переходы между

различными модулированными структурами. На температурной зависимости теплоемкости наночастицы с  $L=32$  до значения температуры  $T=2,6$  наблюдается модулированное упорядочение с  $q=0,25$ . С повышением температуры происходит переход от структуры с  $q=0,25$  к структуре с  $q=0,21875$  которая стабильна до температуры до  $T=3,12$ . Дальнейшее увеличение температуры до значения  $T=3,68$  приводит к смене модулированной структуры с  $q=0,21875$  на структуру  $q=0,18750$ . И наконец, при  $T>3,68$  наночастица переходит в парамагнитное состояние.

С увеличением доли поверхности величина и количество пиков уменьшается, постепенно сливаясь в один широкий максимум в виде колокола (например, для самой маленькой системы с  $L=8$ , рис. 6). Подобное поведение можно объяснить

наличием большого числа несвязанных спинов в поверхностном слое и доля таких спинов возрастает с уменьшением размеров частицы. Большие флуктуации слабо связанных поверхностных спинов приводят к размытию всех переходов в системе и приближают его к суперпарамагнитному состоянию.

### **Заключение**

Таким образом, для наночастиц с модулированным упорядочением наблюдается довольно сложная, но интересная картина термодинамического поведения в области фазовых переходов. На температурных зависимостях термодинамических параметров, особенно это выражено на зависимостях теплоемкости наблюдаются несколько пиков. Эти пики проявляются не только при переходах между модулированными структурами с разными волновыми числами, но и при переходах между структурами с одинаковым волновым вектором, но разной фазой. Положение пиков и их количество зависит от доли поверхностных спинов.

Такое поведение можно объяснить наличием большого количества слабо связанных поверхностных спинов препятствующих упорядочению системы даже при довольно низких значениях температуры.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.1092 «Разработка и исследование моделей перспективных наноструктур методами компьютерного моделирования», грантов РФФИ (12-02-96504, 12-02-31428, 13-02-00220).

### **Литература**

1. С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков, Успехи химии 74, 539 (2005).
2. С.П.Губин, Российский химический журнал XLIV, 23 (2000).
3. В.И. Николаев, А.М. Шипилин, Физика твердого тела 45, 1029 (2003).
4. I.S. Jacobs, C.P. Bean, In Magnetism 3, 271 (1963).
5. R. Skomski, J. Phys.: Condens. Matter 15, R841 (2003).
6. I.M.L. Billas, A. Chatelain, W.A. de Heer, J. Magn. Magn. Mater. 168, 64 (1997).
7. M. Pissas, G. Kallias, E. Devlin, A. Simopoulos, D. Niarchos, J. Appl. Phys. 81, 5770 (1977).
8. R.J. Cava et al, Progress in Solid State Chemistry 30, 1 (2002).
9. И.П. Суздаев, П.К. Суздаев, Успехи химии 40 203 (2001).
10. W. Wernsdorfer, D. Mailly, A. Benoit, J. Appl. Phys. 87 5094 (2000).
11. R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff, S. Foner, J. Appl. Phys. 81, 5552 (1997).
12. O. Iglesias, A. Labarta, Phys. Rev. B 63, 184416 (2001).
13. P.V. Hendriksen, S. Linderoth, P.-A. Lindgard, Phys. Rev. B 48, 7259 (1993).
14. F. Liu, M.R. Press, S.N.Khanna, P.Jena. *Phys. Rev. B*, 39, 6914 (1989)
15. X. Batlle, A. Labarta, J. Phys. D 35, R15 (2002).
16. T. Nakano, Y. Ikemoto, Y. Nozue, J. Magn. Magn. Mater. 238, 226 (2001).
17. Ю.А. Изюмов. УФН 144, 439 (1984).
18. В.Д. Бучельников, В.Г. Шавров. ФТТ 30, 1167 (1988).
19. А.А. Гиппиус, А.С. Москвин, Е.Н. Морозова, К.С. Охотников. ЖЭТФ 132, 99 (2007).
20. Э.Л. Нагаев. Магнетика со сложными обменными взаимодействиями. Наука, М. (1988). 231 с.
21. В.М. Калита, В.М. Локтев. ЖЭТФ **125**, 1149 (2004).

22. В.Г. Борисенко, Ю.В. Переверзев. ФНТ **11**, 730 (1985).
23. J.C. Lang, D. R. Lee, D. Haskel, and G. Srajer, J. App. Phys. **95**, 6537 (2004).
24. G. Lawes, B. Melot, K. Page, C. Ederer, M.A. Hayward, Th. Proffen, R. Seshadr, Phys. Rev. B. **74**, 024413 (2006).
25. H. Bao, S. Yang, X. Ren, J. Phys.: Conf. Ser. **266**, 012001 (2011).
26. J. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier and E. Steichele, J. Phys. C. Eng. **15**, 4835 (1982).
27. А.В. Залесский, А.К. Звездин, А.А. Фролов, А.А. Буш, Письма в ЖЭТФ **71** 682 (2000).
28. С.А. Никитин, Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов, МГУ, Москва (1989), С. 248.
29. Ю.А. Изюмов, В.М. Сыромятников, Фазовые переходы и симметрия кристаллов, Наука, Москва (1984), С. 241.
30. R. J. Elliot, Phys. Rev. **124**, 346 (1961).
31. W. Selke, Phys. Rep. **170**, 213 (1988).
32. P. Bak, J. Boehm, Phys. Rev. B. **21**, 5297 (1980).
33. K. Zhang, P. Charbonneau, Phys. Rev. Lett. **104**, 195703 (2010).
34. А.К. Муртазаев, Ж.Г. Ибаев, Физика низких температур **35**, 1011 (2009).
35. А.К. Муртазаев, Успехи физических наук **178**, 1001 (2008).
36. А.К. Murtazaev, J.G. Ibaev, and Ya. K. Abuev, Solid State Phenomena **152-153**, 575 (2009).
37. А.К. Murtazaev, J.G. Ibaev, Solid State Communications **152**, 177 (2012).
38. А.К. Муртазаев, Ж.Г. Ибаев, Журнал экспериментальной и теоретической физики **140**, 123 (2011).
39. А.К. Murtazaev, J.G. Ibaev, Solid State Phenomena **190**, 391 (2012).
40. I. M. L. Billas, A. Chatelain, W. A. de Heer. J. Magn. Magn. Mater. **168**, 64 (1977).
41. А.К. Муртазаев, Ж.Г. Ибаев, Журнал экспериментальной и теоретической физики **143**, 106 (2013).
42. P. Peszak, A. M. Ferrenberg, D. P. Landau, Phys. Rev. B. **43**, 6087 (1991).

# ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СПИНОВЫХ СИСТЕМ АЛГОРИТМОМ ВАНГА-ЛАНДАУ

Магомедов М.А.<sup>1,2</sup>, Муртазаев А.К.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, Россия

<sup>2</sup>Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

[magomedov\\_ma@mail.ru](mailto:magomedov_ma@mail.ru)

В последние годы исследованию численными методами низкоразмерных ( $1d$  и  $2d$ ) спиновых систем уделяется значительное внимание. Интерес к таким системам также стимулируется и большим количеством экспериментальных работ на квазиодномерных и квазидвумерных магнитных системах [1-8]. В данной работе нами проведены высокоточные исследования двумерной модели Изинга на гексагональной решетке с учетом взаимодействия вторых ближайших соседей. Данная модель может быть применена для описания ряда двумерных материалов, в том числе такого интересного и активно изучаемого в последние годы материала как графен [8, 9].

Схематически модель представлена на рисунке 1. Как видно из рисунка, атомы на гексагональной решетке можно разделить на две подрешетки. Атомы, входящие в одну подрешетку **A** обозначены на рисунке одним цветом, а атомы, входящие во вторую подрешетку **B** – другим цветом. Каждый атом имеет трех ближайших соседей и шестерых вторых ближайших соседей [9].

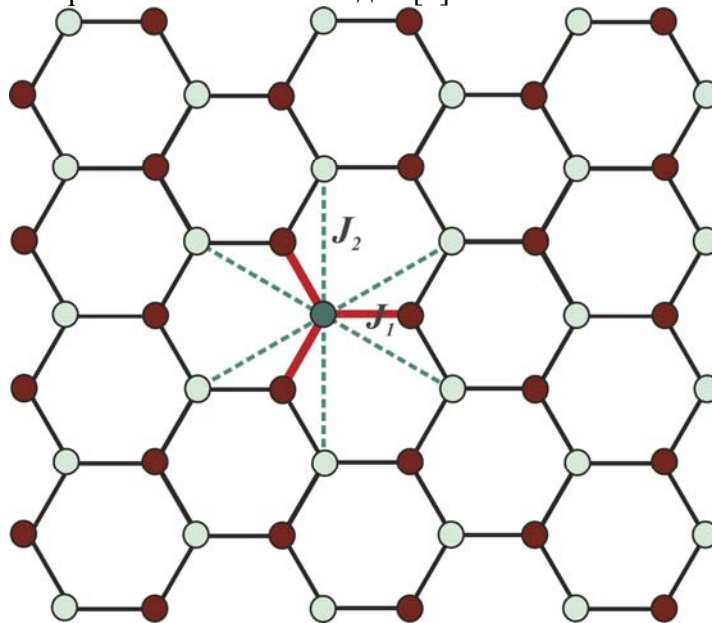


Рис. 1. Модель Изинга на гексагональной решетке с учетом взаимодействия между первыми и вторыми ближайшими соседями.

При построении модели нами учитывались как первые, так и вторые ближайшие соседи. С учетом всех этих особенностей гамильтониан модели может быть представлен в следующем виде:

$$H = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - J_2 \sum_{\langle i,k \rangle} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_k, \quad \mathbf{S}_i = \pm 1, \quad (1)$$

где первый член учитывает обменное взаимодействие между первыми ближайшими соседями, второй – взаимодействие между вторыми ближайшими соседями.



При положительном обменном взаимодействии  $J_1$  (без учета вторых ближайших соседей) все атомы в основном состоянии упорядочиваются одинаково, а при отрицательном значении  $J_1$  атомы образуют две подрешетки, спины в которых направлены в основном состоянии антипараллельно. В данной модели нет вырождения, и отсутствует фрустрация. Энтропия такой системы в основном состоянии должна быть равна нулю.

Учет обменного взаимодействия между вторыми ближайшими соседями, которых у каждого атома по шесть, сильно усложняет картину. В зависимости от знака и величины второго обменного взаимодействия  $J_2$  система может быть как ферромагнитно упорядоченной, так и разупорядоченной. При отрицательном значении  $J_2$  в системе может возникнуть фрустрация, и сильное вырождение основного состояния. Данная работа посвящена исследованию влияния обменного взаимодействия между первыми и вторыми ближайшими соседями на плотность состояний и энтропию системы, а также структуру основного состояния, что позволяет определить степень вырождения энергетических состояний и оценить фрустрации, возникающей в системе.

Для малых систем, подобных исследованной в данной работе, наиболее эффективным численным методом исследования является алгоритм Ванга-Ландау [10-15], который позволяет также получить много дополнительной информации о системе. Данный алгоритм является реализацией метода энтропического моделирования и позволяет вычислить функцию плотности состояний системы.

Алгоритм Ванга-Ландау основан на том, что совершая случайное блуждание в пространстве энергий с вероятностями, обратно пропорциональными плотности состояний  $g(E)$ , мы получаем равномерное распределение по энергиям. Подбрав вероятности перехода такими, что посещение всех энергетических состояний стало бы равномерным, можно получить изначально неизвестную плотность состояний  $g(E)$ , зная которую можно вычислить значения необходимых термодинамических параметров при любой температуре. Так как плотность состояний  $g(E)$  очень быстро растет с увеличением размеров исследуемых систем, для удобства хранения и обработки больших чисел пользуются величиной  $\ln g(E)$ . Отметим также, что плотность состояний  $g(E)$  не зависит от температуры, следовательно, рассчитав ее однократно, мы можем вычислить значения любых термодинамических параметров системы при любой температуре.

В данной работе Алгоритм Ванга-Ландау был использован нами в следующем виде [13, 15]:

- Задается произвольная начальная конфигурация спинов. Стартовые значения плотности состояний  $g(E)=1$ , гистограммы распределений по энергиям  $H(E)=0$ , стартовый модификационный фактор  $f = f_0 = e^1 \approx 2.71828$ .
- Многократно совершаем шаги в фазовом пространстве, пока не получим относительно плоскую гистограмму  $H(E)$  (т.е. пока не будут посещены примерно одинаковое количество раз все возможные энергетические состояния системы). В качестве критерия "плоскости" гистограммы нами принималось условие отклонения числа посещений всех возможных (с ненулевой плотностью  $g(E) \neq 1$ ) энергетических состояний не более чем на 10% от среднего значения по системе.

- При этом вероятность перехода из состояния с энергией  $E_1$  в состояние с энергией  $E_2$  определяется по формуле  $p = g(E_1)/g(E_2)$ . Если переход в состояние с энергией  $E_2$  состоялся, то для энергии  $E_2$  проводится модификация плотности состояния  $g(E_2) \rightarrow f \times g(E_2)$ , и гистограммы  $H(E_2) \rightarrow H(E_2)+1$  иначе меняем параметры для энергии  $E_1$   $g(E_1) \rightarrow f \times g(E_1)$ ,  $H(E_1) \rightarrow H(E_1)+1$ .
- Если гистограмма стала "плоской" то: обнуляем гистограмму  $H(E) \rightarrow 0$ , уменьшаем модификационный фактор  $f \rightarrow \sqrt{f}$ , и продолжаем снова и снова, пока модификационный фактор  $f \geq f_{\min}$ . В качестве минимального значения модификационного фактора нами принималось  $f_{\min} = 1.0000000001$ .

Более подробно алгоритм Ванга-Ландау изложен в работах [11-15].

Таким образом, выполнив последовательность изложенных выше команд можно рассчитать плотность состояний системы  $g(E)$ , зная которую достаточно легко рассчитать значения любых термодинамических параметров при любой температуре. В частности, внутреннюю энергию  $U$ , свободную энергию  $F$ , энтропию  $S$  и теплоемкость  $C$  можно вычислить, используя следующие выражения:

$$U(T) = \frac{\sum_E E g(E) e^{-E/k_B T}}{\sum_E g(E) e^{-E/k_B T}} \equiv \langle E \rangle_T, \quad (2)$$

$$F(T) = -k_B T \ln \left( \sum_E g(E) e^{-E/k_B T} \right), \quad (3)$$

$$S(T) = \frac{U(T) - F(T)}{T}, \quad (4)$$

$$C(T) = \frac{\partial U(T)}{\partial T} = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2}. \quad (5)$$

Вероятность состояния с энергией  $E$  при температуре  $T$  можно определить следующим образом:

$$P(E, T) = g(E) e^{-E/k_B T}. \quad (6)$$

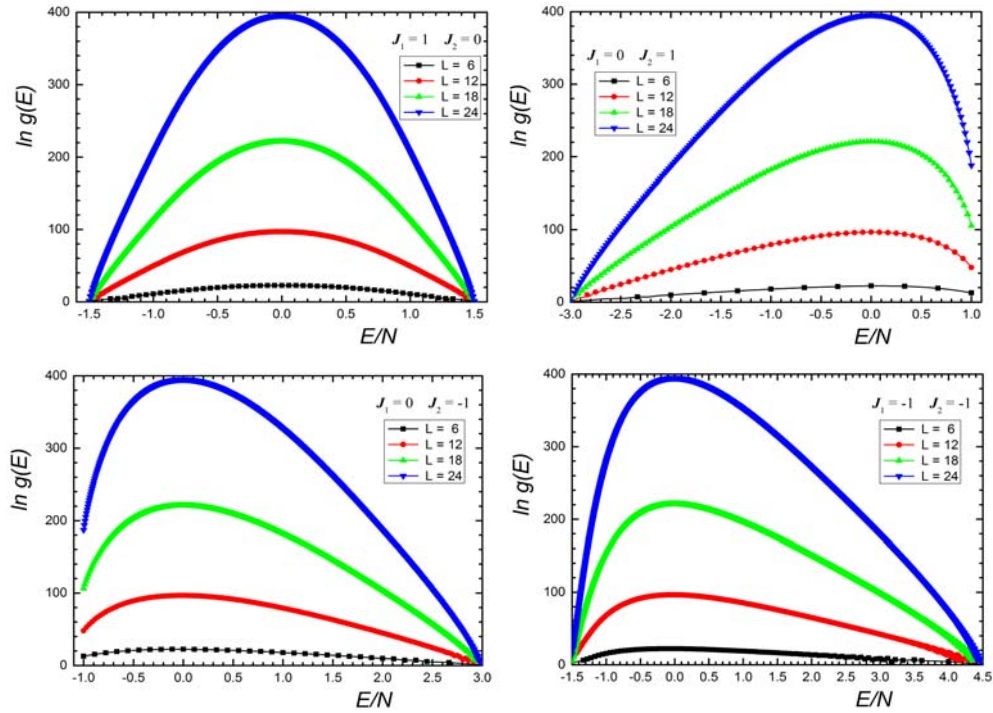
Далее мы приводим результаты компьютерного моделирования при различных значениях обменных взаимодействий  $J_1$  и  $J_2$ . Линейные размеры исследованных систем составляло  $L = 6, 12, 18$  и  $24$ , таким образом, число атомов составляло  $N = L \times L = 36, 144, 324$  и  $576$ .

Нами проведено исследование различных наборов обменных параметров:

<b>Модель 1:</b>	$J_1 = 1,$	$J_2 = 0$
<b>Модель 2:</b>	$J_1 = 0,$	$J_2 = 1$
<b>Модель 3:</b>	$J_1 = 0,$	$J_2 = -1$
<b>Модель 4:</b>	$J_1 = 1,$	$J_2 = -1$
<b>Модель 5:</b>	$J_1 = -1,$	$J_2 = -1$

На рисунке 2. приведены графики плотности состояний для 4 различных моделей. Как видно из рисунка, вырождение основного состояния и фрустрация возникает только в модели 3.

Зависимость энтропии  $S$  от температуры для различных моделей приведены на рисунке 3. При высоких температурах энтропия для всех моделей стремится к теоретически предсказанному значению  $\ln 2 \approx 0.693$ . При низких же температурах



поведение энтропии для различных моделей сильно различаются, однако ненулевую энтропию при нулевой температуре имеет только фрустрированная модель 3.

Рис. 2. Плотность состояний системы  $g(E)$  при различных значениях обменных параметров  $J_1$  и  $J_2$ .

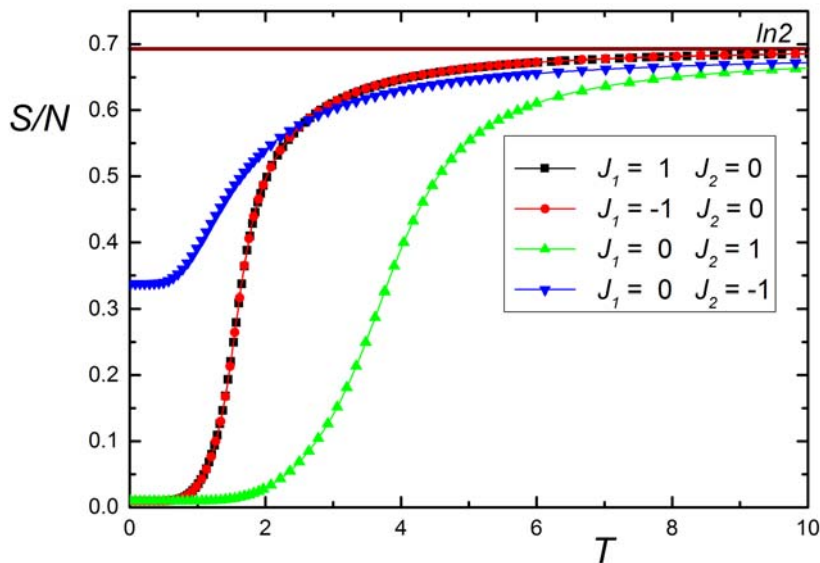


Рис. 3. Температурная зависимость энтропии для различных моделей.

При  $J_1 = 0$  (Модели 2 и 3) решетка разбивается на 2 независимые треугольные подрешетки соответственно их поведение описывается моделью Изинга на треугольной решетке. Предельное значение энтропии основного состояния (для системы с  $L \rightarrow \infty$ ) для модели 3, рассчитанное нами, составило  $S_0 = 0.324$ , что совпадает со значением энтропии для модели Изинга на треугольной решетке.

Некоторые интересные спиновые структуры, возникающие в системе при различных соотношениях обменных параметров, приведены на рисунке 4.

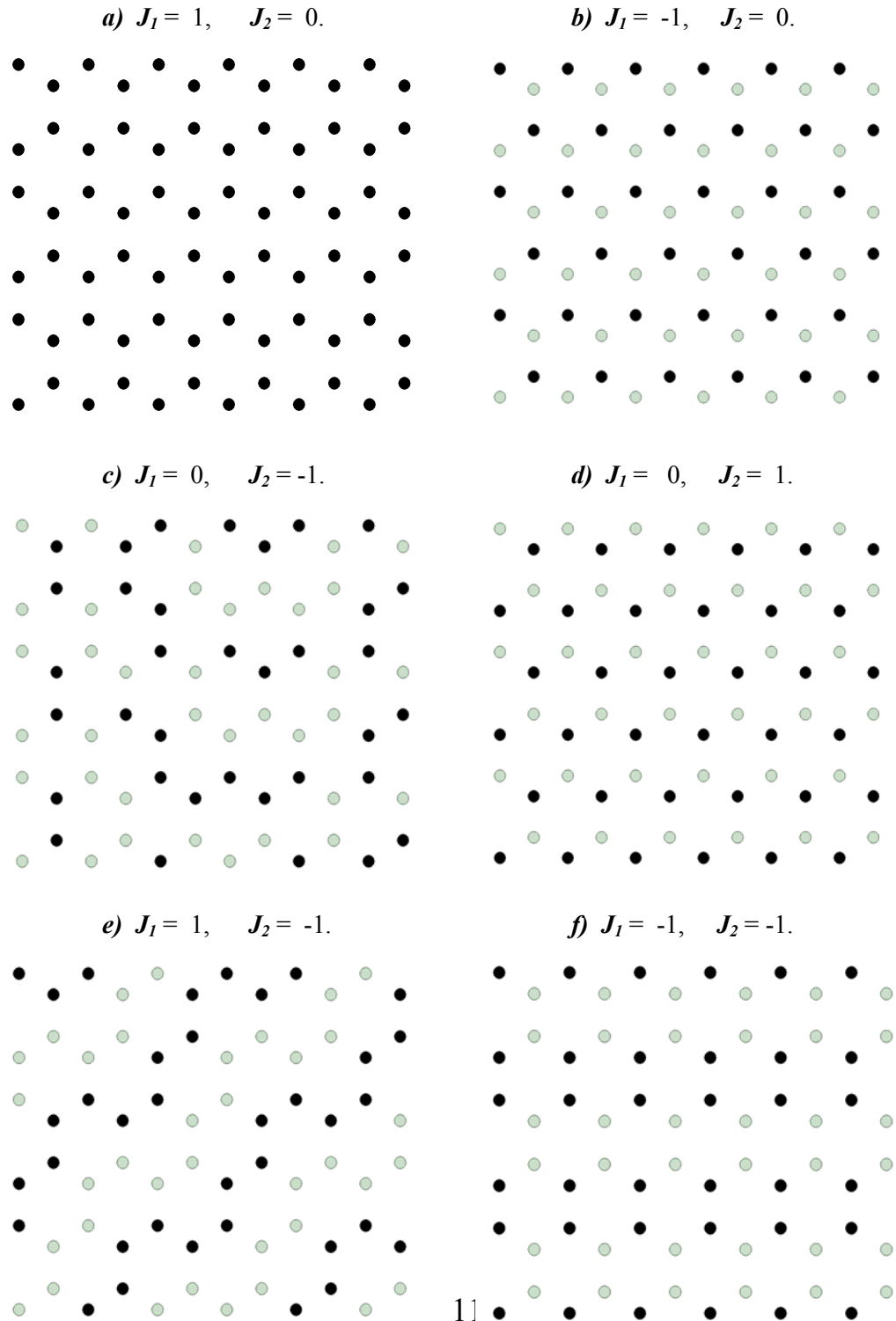


Рис. 4. Структуры основных состояний, возникающие в системе при различных значениях обменных параметров  $J_1$  и  $J_2$ :

Таким образом, в зависимости от соотношений обменных параметров  $J_1$  и  $J_2$  в системе могут возникнуть следующие упорядоченные магнитные структуры:

- ( $J_1 = 1 \quad J_2 = 0$ ) – ферромагнитное упорядочение. Энергия основного состояния  $E_0/N = -1.5J_1 = -1.5$ .
- ( $J_1 = -1 \quad J_2 = 0$ ) – антиферромагнитное упорядочение.  $E_0/N = 1.5J_1 = -1.5$ .
- ( $J_1 = 0 \quad J_2 = -1$ ) – фрустрированное, сильно вырожденное основное состояние.  $E_0/N = J_2 = -1$ .
- ( $J_1 = 0 \quad J_2 = 1$ ) – ферро- или антиферромагнитное упорядочение. Система состоит из двух независимых треугольных подрешеток.  $E_0/N = -3J_2 = -3$ .
- ( $J_1 = 1 \quad J_2 = -1$ ) – слоистая (страйповая) структура.  $E_0/N = -0.5J_1 + J_2 = -1.5$ .
- ( $J_1 = -1 \quad J_2 = -1$ ) – димерная структура.  $E_0/N = 0.5J_1 + J_2 = -1.5$ .

#### Литература

1. Nakano A., Bachlechner M.E., Kalia R.K., et al. Multiscale Simulation of Nanosystems // Computing in Science and Engg., 2001. V. 3(4): p. 56-66.
2. Koch J.Sabirianov R. Finite size effects in shell nanoparticles // JMMM, 2009. V. 321(9): p. 1137-1141.
3. Wu J., He J., Odegard G., et al. Effect of chain architecture on the compression behavior of nanoscale polyethylene particles // Nanoscale Research Letters, 2013. V. 8(1): p. 1-9.
4. Cheng C., Bukkapatnam S.T.S., Raff L.M., et al. Monte Carlo simulation of carbon nanotube nucleation and growth using nonlinear dynamic predictions // Chem. Phys. Lett., 2012. V. 530(0): p. 81-85.
5. De S., Wen X., Bordas S.P.A., et al. Defect engineering of 2d monatomic-layer materials // Modern Physics Letters B, 2013. V. 27(23): p. 1330017.
6. Муртамаев В.А., Муртазаев А.К., Магомедов М.А. Критические свойства моделей малых магнитных частиц антиферромагнетика  $MnF_2$  // ЖЭТФ. – 2014. – т.145, Вып. 6, – стр. 1025-1030.
7. Liu Z.S., Sechovsky V.Divis M. A new combined quantum simulation approach for nanomagnets // Physica E, 2013. V. 47(0): p. 128-133.
8. Fabritius T., Laflorencie N. Wessel S. Finite-temperature ordering of dilute graphene antiferromagnets // Phys. Rev. B, 2010. V. 82(3): p. 035402.
9. Masrour R., Bahmad L.Benyoussef A. Size effect on magnetic properties of a nano-graphene bilayer structure: A Monte Carlo study // JMMM, 2012. V. 324(23): p. 3991-3996.
10. Shell M.S., Debenedetti P.G.Panagiotopoulos A.Z. Generalization of the Wang-Landau method for off-lattice simulations // Phys. Rev. E, 2002. V. 66(5): p. 56703.
11. Landau D.P., Tsai S.-H.Exler M. A new approach to Monte Carlo simulations in statistical physics: Wang-Landau sampling // Am. J. Phys., 2004. V. 72(10): p. 1294-1302.
12. Zhou C.Bhatt R.N. Understanding and improving the Wang-Landau algorithm // Physical Review E, 2005. V. 72(2): p. 025701.
13. Муртазаев А.К., Бабаев А.Б., Магомедов М.А., Кассан-Оглы Ф.А., Прошкин А.И. Фрустрации и фазовые переходы в трехвершинной модели Поттса на треугольной решетке с взаимодействиями вторых ближайших соседей // Письма в ЖЭТФ. – 2014. – Т.100, № 4. – С. 267-271.

14. *Korner M., Troyer M.* Wang-Landau Sampling with Cluster Updates, in *Computer Simulation Studies in Condensed-Matter Physics XVI*, Landau D., Lewis S., and Schütler H.-B., 2006, Springer Berlin Heidelberg. p. 142-145.
15. *Бабаев А.Б., Магомедов М.А., Муртазаев А.К., Кассан-Оглы Ф.А., Прошкин А.И.* Фазовые переходы в двумерной антиферромагнитной модели Поттса на треугольной решетке с учетом взаимодействий вторых ближайших соседей // *ЖЭТФ*. – 2016. – т.149, Вып. 2, – стр. 357-366.

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФРУСТРИРОВАННОЙ МОДЕЛИ ИЗИНГА НА ТРЕУГОЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ С УЧЕТОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ВТОРЫХ БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ.

А. К. Муртазаев<sup>1,2</sup>, М. К. Рамазанов<sup>1</sup>, Я.К. Абуев<sup>1</sup>, М. К. Бадиев<sup>1</sup>, Д.Р. Курбанова<sup>1</sup>, К. Ш. Муртазаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики Дагестанского научного центра РАН, 367003 Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Дагестанский государственный университет, 367025 Махачкала, Россия

e-mai: [akai2005@mail.ru](mailto:akai2005@mail.ru)

Антиферромагнитная модель Изинга на треугольной решетке является относительно простой геометрически фрустрированной моделью, которая интенсивно исследуется несколько десятков лет [1,2]. В этой модели, где взаимодействие ограничено ближайшими соседями, спиновое упорядочение сильно подавлено из-за эффектов фрустраций. В результате в данной системе фазовый переход (ФП) отсутствует при любой конечной температуре. Однако учет взаимодействий следующих ближайших соседей стабилизирует спиновое состояние, и система проявляет ФП подобно ферромагнитной XY-модели с полем, нарушающим шестикратную симметрию [3].

Вместе с тем ФП и критические свойства (КС) в антиферромагнитной модели Изинга на слоистой треугольной решетке с учетом взаимодействий вторых ближайших соседей внутри слоев практически не исследованы. Учет взаимодействия следующих ближайших соседей в классической трехмерной модели Изинга сопровождается вырождением основного состояния и появлением различных фаз и ФП, а также может влиять на критическое поведение модели, в частности, появляются различные аномалии критических свойств [4].

Численное моделирование методом МК для модели Изинга на слоистой треугольной решетке с учетом взаимодействий следующих ближайших соседей было проведено в работе [5]. В этой работе авторы показали, что в интервале значений величины взаимодействия вторых ближайших соседей от 0.0 до 0.25 имеет место ФП второго рода. Рассчитаны значения критических индексов, которые свидетельствуют о том, что в рассмотренном интервале наблюдается универсальное критическое поведение подобное XY классу универсальности.

Однако, на сегодняшний день остаются спорными множество вопросов связанные с ФП и КС этой модели. В связи с этим, в данной работе нами предпринята попытка исследовать ФП и КС антиферромагнитной модели Изинга на слоистой треугольной решетке с учетом взаимодействий вторых ближайших соседей внутри слоев.

Интерес к исследуемой модели обусловлен тем что, при учете антиферромагнитных взаимодействий ближайших соседей внутри слоев данная модель становится фрустрированной. Многие физические свойства фрустрированных систем сильно зависят от величины взаимодействия вторых ближайших соседей. Поэтому исследование этой модели на основе современных методов и идей позволит получить ответ на ряд вопросов, связанных с критическим поведением, с характером и природой ФП слоистых фрустрированных спиновых систем.

Антиферромагнитная модель Изинга на слоистой треугольной решетке с учетом взаимодействий вторых ближайших соседей описывается гамильтонианом [6]:

$$H = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} (S_i \cdot S_j) - J_2 \sum_{\langle i,l \rangle} (S_i \cdot S_l) \quad (1)$$

где  $S_i = \pm 1$  – изинговский спин,  $J_1 < 0$  и  $J_2 > 0$  – константы обменного взаимодействия. Решетка состоит из двумерных треугольных слоев сложенных по ортогональной оси. Первый член в формуле (1) характеризует антиферромагнитное взаимодействие всех ближайших соседей, которое берется одинаковой как внутри слоёв, так и между слоями. Второй член характеризует ферромагнитное взаимодействие следующих за ближайшими соседями, находящихся в том же слое.  $k = J_2/J_1$  – величина взаимодействия вторых ближайших соседей. В данной работе рассматриваются два случая, когда  $k=0.0$  и  $k=1.0$ .

Исследование критических свойств фрустрированных спиновых систем традиционными теоретическими, экспериментальными и численными методами сталкиваются с рядом труднопреодолимых проблем. Это связано с тем, что для таких систем характерна проблема многочисленных долин локальных минимумов энергии. Строго и последовательно на основе микроскопических гамильтонианов такие системы могут быть изучены методами МК [7-14]. Методы МК позволяют исследовать термодинамические свойства спиновых систем практически любой сложности. Наиболее мощными и эффективными в исследовании ФП и КС в фрустрированных системах оказались репличные алгоритмы метода МК. Поэтому в данном исследовании был использован высокоэффективный репличный обменный алгоритм метода МК.

Расчеты проводились для систем с периодическими граничными условиями и с линейными размерами  $L_x L_y L_z = N$ ,  $L = 30 \div 90$ . Для вывода системы в состояние термодинамического равновесия отсекался участок длиной  $\tau_0 = 4 \times 10^5$  МКшагов/спин, что в несколько раз больше длины неравновесного участка. Усреднение термодинамических величин проводилось вдоль марковской цепи длиной  $\tau = 500 \tau_0$  МКшагов/спин.

Параметр порядка системы  $m$  вычислялся, используя выражение [15]:

$$m = \frac{3}{N} \sqrt{\langle M_A^2 + M_B^2 + M_C^2 \rangle / 3}, \quad (2)$$

где  $M_A, M_B$  и  $M_C$  – намагниченности трех подрешеток.

Намагниченность подрешетки определялась по формуле [15]:

$$\langle \vec{M}_r \rangle = \left\langle \sqrt{S_x^2 + S_y^2 + S_z^2} \right\rangle, \quad r = A, B, C. \quad (3)$$

Для определения критической температуры  $T_N$ , мы использовали метод кумулянтов Биндера  $U_L$  четвертого порядка, который имеет вид [16]:

$$U_L = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle_L}{3 \langle m^2 \rangle_L^2}, \quad (4)$$

Согласно теории конечно-размерного скейлинга (КРС) точка пересечения всех кривых  $U_L(T)$  является критической точкой. Выражение (2) позволяет определить критическую температуру  $T_N$  с большой точностью. Следует отметить, что применение метода кумулянтов Биндера позволяет также хорошо тестировать тип ФП в системе. В случае ФП второго рода кривые температурной зависимости кумулянтов Биндера  $U_L$  имеют четко выраженную точку пересечения.



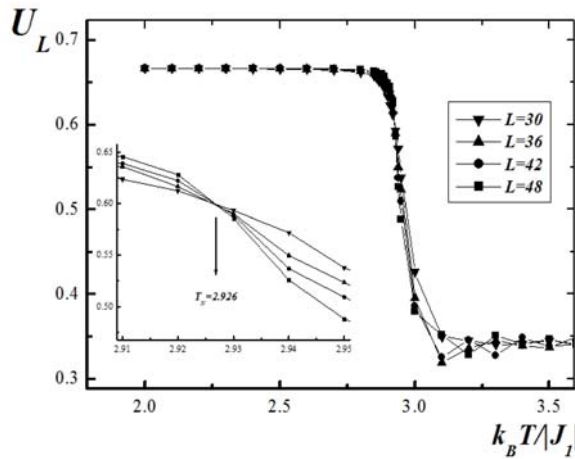


Рис.1. Зависимость кумулянта Биндера  $U_L$  от температуры  $k_B T / |J_1|$  для  $k=0.0$ .

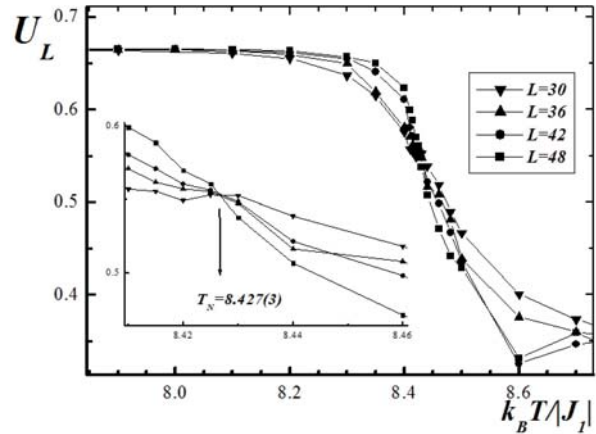


Рис.2. Зависимость кумулянта Биндера  $U_L$  от температуры  $k_B T / |J_1|$  для  $k=1.0$ .

На рис.1 и 2 представлены характерные зависимости  $U_L$  от температуры для разных значений  $L$  для  $k=0.0$  и  $k=1.0$  (здесь и на всех последующих рисунках статистическая погрешность не превышает размеров символов использованных для построения зависимостей). Эти рисунки демонстрируют точность определения критической температуры. Из графиков видно, что в критической области наблюдаются четко выраженные точки пересечения ( $T_N=2.926(3)$  для  $k=0.0$  и  $T_N=8.427(3)$  для  $k=1.0$  (здесь и далее температура дана в единицах  $|J|/k_B$ )), что свидетельствует о ФП второго рода.

Для расчета статических критических индексов теплоемкости  $\alpha$ , восприимчивости  $\chi$ , параметра порядка  $\beta$ , радиуса корреляции  $\nu$  и индекса Фишера  $\eta$  применялись соотношения теории КРС [17].

Из теории КРС следует, что в системе с размерами  $L \times L \times L$  при  $T=T_N$  и достаточно больших  $L$  выполняются следующие выражения:

$$m \sim L^{-\beta/\nu}, \quad (5)$$

$$\chi \sim L^{\gamma/\nu}, \quad (6)$$

$$V_n \sim L^{1/\nu} g_{V_n}, \quad (7)$$

где  $g_{V_n}$  - некоторая постоянная, а в качестве  $V_n$  могут выступать:

$$V_n = \frac{\langle m^n E \rangle}{\langle m^n \rangle} - \langle E \rangle, \quad (n=1,2,3,4). \quad (8)$$

Эти выражения были нами использованы для определения  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\nu$ .

Все значения статических критических индексов, полученные нами, представлены в таблице.

Как видно из таблицы все значения критических индексов, рассчитанные нами для значения  $k=0.0$ , в пределах погрешности совпадают со значениями критических индексов трехмерной XY модели [18], что свидетельствует о принадлежности данной модели к XY классу универсальности критического поведения. Аналогичный результат был получен для данной модели в работах [19]. Значения критических индексов, рассчитанные нами при  $k=0.0$ , хорошо согласуются с данными других авторов [18]. Что касается результатов, полученных нами для  $k=1.0$ , то они сильно

отличаются от данных полученных для этой модели при соотношении при  $k=0.0$ . Можно предположить, что учет взаимодействий вторых ближайших соседей для трехмерной модели Изинга на слоистой треугольной решетке приводит к смене класса универсальности критического поведения.

Критический параметр	Данные этой работы		[18]	[19]
	$k=0.0$	$k=1.0$		
$\alpha$	-0.040(3)	0.142(10)	-0.01(2)	-0.05(3)
$\beta$	0.346(4)	0.371(4)	0.345(12)	0.311(4)
$\gamma$	1.313(5)	1.166(5)	1.316(9)	1.43(3)
$\nu$	0.668(5)	0.651(5)	0.669(7)	0.685(3)
$\eta$	0.033(10)	0.205(10)	-	-
$T_N$	2.926(3)	8.427(3)	-	-
$\alpha+2\beta+\gamma=2$	1.96	2.05	-	-

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-02-00214-а и № 16-32-00105 мол-а.

- [1] G. H. Wannier, *Phys. Rev.* 79, 357 (1950).
- [2] G. F. Newell, *Phys. Rev.* 79, 876 (1950).
- [3] J. Hose, K. Kadanoff, S. Kirkpatrick, and D. R. Nelson, *Ibidem.* 16, 1217 (1977).
- [4] D. P. Landau and K. Binder, *Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University Press, Cambridge (2000).
- [5] H. T. Diep, M.L. Plumer, A. Mailhot, R. Ducharme, and A. Caille, *Phys. Rev. B* 47, 14312 (1993).
- [6] M. Zukovic, L. Mizisin, and A. Bobak, *ACTA Phys. Polonica A* 126, 40 (2014).
- [7] A. K. Murtazaev, I.K. Kamilov, M. K. Ramazanov, *Low Temp. Phys.* 32, 241 (2006).
- [8] A. K. Murtazaev, M. K. Ramazanov, M.K. Badiiev *Low Temp. Phys.* 35, 521 (2009)
- [9] A. K. Муртазаев, М. К. Рамазанов, Ф. А. Кассан-Оглы, Д. Р. Курбанова, *ЖЭТФ* 147, 127 (2015).
- [10] F. A. Kassan-Ogly, A. K. Murtazaev, A. K. Zhuravlev, M. K. Ramazanov, and A.I. Proshkin, *J. Mag. Mag. Mater.* 384, 247 (2015).
- [11] A. K. Муртазаев, М. К. Рамазанов, *Письма в ЖЭТФ* 101, 793 (2015).
- [12] A. K. Муртазаев, М. К. Рамазанов, М. К. Бадиев, *ЖЭТФ* 142, 338 (2012).
- [13] A. K. Murtazaev, M. K. Ramazanov, M. K. Badiiev, *Physica B: Condensed Matter* 476, 1 (2015).
- [14] A. K. Муртазаев, М. К. Рамазанов, М.К. Бадиев, *ЖЭТФ* 144, 1239 (2013).
- [15] D. P. Landau, *Phys. Rev. B* 27, 5604 (1983).
- [16] К. Биндер, Д. В. Хеерман, *Моделирование методом Монте-Карло в статистической физике*, Наука, Москва (1995).
- [17] P. Peczak, A. M. Ferrenberg, and D. P. Landau, *Phys. Rev. B* 43, 6087 (1991).
- [18] M. F. Collins, *Magnetic critical scattering*, Oxford University Press, Oxford (1989).
- [19] A. Bunker, B. D. Gaulin, and C. Kallin, *Phys. Rev. B* 48, 15861 (1993); *Phys. Rev. B* 52, 1415 (1995).

## СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ Cu–Co

Когтенкова О.А., Страумал Б.Б.

ИФТТ РАН, г. Черноголовка  
koololga@issp.ac.ru

Целью данной работы было изучение зернограничного фазового перехода смачивания в перитектической системе Cu–Co до и после кручения под высоким давлением (КВД). В литом сплаве Cu–2,2 масс.% Co (до КВД) исследовался переход от неполного смачивания ГЗ Cu/Cu расплавом, содержащим Co, к полному. Было показано, что с ростом температуры в интервале от  $T_{wmin} = 1088$  °C до  $T_{wmax} = 1096$  °C доля смоченных ГЗ растет и меняется морфология частиц второй фазы, выделяемых как по ГЗ, так и в объеме.

В сплавах Cu–2,2 масс.% Co и Cu–4,9 масс.% Co, деформированных методом КВД, процесс плавления изучался с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Сплавы Cu–Co обладают положительной энтальпией смешения, и в результате КВД их твердый раствор распадается, в отличие, например, от сплавов Cu–In, обладающих отрицательной энтальпией смешения, у которых твердый раствор не распадается. Положение ДСК-пиков показало, что плавление ультрамелкозернистых образцов сплавов Cu–Co начинается на 10–20 °C ниже линии объемного солидуса, по сравнению с образцами до КВД. Тепловые эффекты плавления ниже линии объемного солидуса можно объяснить предплавлением ГЗ. На объемной фазовой диаграмме Cu–Co была проведена линия зернограничного солидуса (Рис. 1).

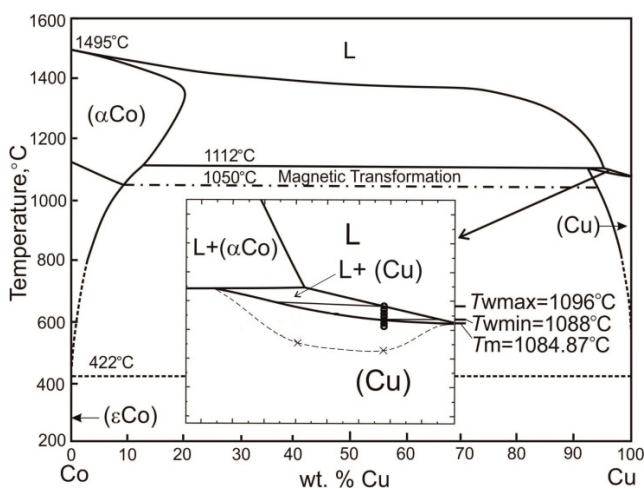


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Cu–Co с линиями объемных фазовых переходов (толстые линии), конодами фазового перехода (тонкие линии) при  $T_{wmin} = 1088$  °C и  $T_{wmax} = 1096$  °C и линией зернограничного солидуса (пунктирная линия).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-08-00972).*

## ВЛИЯНИЕ ЗЕРНОГРАНИЧНОГО РЕБРА НА ДВИЖЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ГРАНИЦЫ НАКЛОНА $[11\bar{2}0]$ В ЦИНКЕ

Сурсаева В.Г., Страумал Б.Б., Горнакова А.С.

*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка*

Экспериментально исследуется движение зернограничной петли в цинке. Зернограничная петля представляет собой границу наклона  $[11\bar{2}0]$  с углом разориентации  $35^\circ$ . Движущийся участок границы состоит из плоских и скруглённых зернограничных сегментов. Вдоль всей петли меняется ориентация границы в пространстве, поэтому мы имеем возможность наблюдать за движением участков границы с различной плоскостью залегания границы. Температурный интервал исследования 300-410С. Показано, что при низких температурах (300-375°C) граница движется с фасеткой, ограниченной с одной стороны ребром первого рода, а с другой стороны ребром второго рода. Мы наблюдаем сокращение длины фасетки за счёт движения ребра второго рода в температурном интервале 300-375°C. При исчезновении фасетки остаётся только ребро 1 рода. В температурном интервале 395-410° мы наблюдаем движение полупетли с ребром 1 рода. Такое изменение формы отражается на кинетических зависимостях: с ростом температуры от 300°C до 374°C зернограничная подвижность возрастает более интенсивно, чем с ростом температуры от 395°C до 410°C, что обуславливает изменение энтальпии активации движения от 1.2 эВ до 0.7 эВ. Изменение энтальпии активации свидетельствует о смене механизма движения, что и наблюдается экспериментально. Мы приписываем значение энтальпии активации 0.7 эВ энтальпии активации зернограничного ребра на индивидуальной границе наклона  $[11\bar{2}0]$ . Полученное нами [1] ранее 1.2 эВ значение энтальпии активации зернограничного ребра на индивидуальной границе наклона  $[10\bar{1}0]$  подтверждает наши представления.

[1] 1. Сурсаева В.Г. Кинетические свойства зернограничного ребра первого рода. Известия РАН. Серия физическая, 2012, том 76, № 11, с. 1412–1416

*Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку направления исследований в рамках программы ИИНО (грант № 16 03 00248).*

## Содержание

Биография <b>Хабибулла Ибрагимовича Амирханова</b> .....	6
<b>В.В. Кведер</b> (ИФТТ РАН, Черногоровка) «Солнечные элементы из мультикристаллического кремния: инженерия дефектов».....	8
<b>В.П. Сахненко</b> , М.П. Ивлиев (НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону) «Орбитальное упорядочение и повороты атомных октаэдров как основа формирования высокотемпературной структуры перовскитов с ян-теллоровскими катионами».....	9
<b>А.К. Муртазаев</b> , А.Б. Бабаев, Я.К. Абуев, Г.Я. Атаева (ИФ ДНЦ РАН, Махачкала) «Фазовые переходы в спиновых системах с замороженным беспорядком».....	27
<b>А.М. Глезер</b> (ГНЦ РФ «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина», Москва) «Новое поколение высокопрочных конструкционных материалов».....	31
<b>А.А. Левченко</b> (ИФТТ РАН, Черногоровка) «Волны на поверхности воды и генерация вихрей».....	32
<b>М.И. Карпов</b> (ИФТТ РАН, Черногоровка) «Разработка жаропрочных сплавов нового поколения на основе тугоплавких металлов с интерметаллидным упрочнением».....	33
<b>Б.Б. Страумал</b> (ИФТТ РАН, Черногоровка) «Фазовые превращения в сплавах меди под воздействием кручения под высоким давлением».....	34
<b>А.М. Алиев</b> , А.Б. Батдалов, А.Г. Гамзатов, Л.Н. Ханов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров (ИФ ДНЦ РАН, Махачкала) «Некоторые особенности магнитокалорического эффекта в материалах с магнитоструктурными фазовыми переходами первого рода в циклических магнитных полях».....	35
<b>Н.В. Волков</b> (Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск)«Гигантские магнитотранспортные эффекты в гибридных структурах на основе кремния».....	36
<b>С.С. Вергелес</b> Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН, Черногоровка, Московская область «Концентрация световой волны в малой области субволнового размера с помощью диэлектрического волновода с каскадным наконечником».....	37
<b>А.Г. Гамзатов</b> , (ИФ ДНЦ РАН, Махачкала) «О низкотемпературном минимуме на температурной зависимости электросопротивления в поликристаллических манганитах в сильных магнитных полях».....	39
<b>З.З. Алисултанов</b> , А.М. Агаларов (ИФ ДНЦ РАН, Махачкала) «Фазовый переход типа лифшица между фазами I и II вейлевского полуметалла в скрещенных магнитном и электрическом полях».....	40

<b>Р.К. Арсланов, У.З. Залибеков, И.В. Федорченко</b> (ИФ ДНЦ РАН, Махачкала)	
«Фазовый переход ферромагнетик-парамагнетик в ферромагнитном композите $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2 + 10wt.\%MnAs$ И $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2 + 15wt.\%MnAs$ при высоком давлении до 7 Гпа».....	42
<b>Д.А. Куликов</b> (ЯрГУ им. П.Г. Демидова, Ярославль)	
«Моделирование роста фрактальных структур на поверхности твёрдых тел с гексагональной и кубической симметрией».....	49
<b>С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, А.Г. Бакмаев, Р.Г. Митаров, Л.А. Резниченко</b> (ИФ ДНЦ РАН, Махачкала)	
«Теплофизические свойства мультиферроиков на основе $BiFeO_3$ ».....	50
<b>А.Р. Алиев, М.М. Гафуров, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев</b> (ИФ ДНЦ РАН, Махачкала) «Релаксация колебательно-возбуждённых состояний и неупругий межмолекулярный обмен колебательными квантами в твёрдых бинарных системах».....	58
<b>В.У. Мацапулин, М.М. Гусейнов, Е.В. Тулышева, С.И. Исаков</b> (ИФ ДНЦ РАН, Махачкала)	
«Гидротермально-эксплозивные образования краснокветов нижнемелового известнякового массива шалбуздаг (Ю. Дагестан)».....	68
<b>Т.А. Гаджимурадов, А.М. Агаларов, Х.О. Абдуллаев</b> (ИФ ДНЦ РАН, Махачкала)	
«Тёмные солитоны в обобщенной модели связанных нелинейных уравнений Шрёдингера» .....	69
<b>М.М. Гаджиалиев, З.Ш. Пирмагомедов, Т.Н. Эфендиева</b> (ИФ ДНЦ РАН, Махачкала).....	70
«Время релаксации электронов в $InSb$ и $InAs$ » <b>Абдуев А. Х.,<sup>1</sup> Асваров А. Ш.,<sup>1</sup> Ахмедов А.К.,<sup>1</sup> Беляев В.В.,<sup>2</sup> Эмиров Р.М.<sup>3</sup></b> (ИФ ДНЦ РАН, Махачкала)	
«УФ ассистирование процесса роста прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка».....	72
<b>М.П. Евстигнеев</b> (ФГАОУ ВО Севастопольский государственный университет, Севастополь) «Энтропийный фактор упорядочения в стандартных моделях молекулярной агрегации в растворе».....	79
<b>С.В. Капранов</b> (ФГАОУ ВО Севастопольский государственный университет, Севастополь) «Тепловые и нетепловые эффекты высокочастотных электрических полей в полярных диэлектриках: ненейная и стохастическая динамика диполей».....	80
<b>И.К. Камилов, А.А. Степуренко, А.Э. Гумметов</b> «Индукцированный внешним магнитным полем магнетизм автосолитона в $P-INsB$ ».....	82
<b>С.М. Расулов, В.А. Мирская, И.М. Абдулагатов, Е.И. Безгамонова, Д.А. Назаревич, Н.В. Ибатов, С.М. Оракова, И.А. Исаев, С.М. Саидов</b>	

«Экспериментальное исследование теплофизических свойств систем углеводород-вода».....	88
<b>З.З. Алисултанов</b> , Г.О. Абдуллаев (ИФ ДНЦ РАН, Махачкала)	
«Влияние электрического поля на квантовые осцилляции в вейлевском полуметалле».....	96
<b>М.М. Гусейнов</b> , С.В. Таскаев, И.К. Камилов, Э. Казанова (ИФ ДНЦ РАН, Махачкала) «Мёссбауэровские исследования фрагментов метеорита «Челябинск».....	98
А.К. Муртазаев, <b>А.Б. Бабаев</b> , Г.Я. Атаева (ИФ ДНЦ РАН, Махачкала)	
«Критические и термодинамические свойства трехвершинной антиферромагнитной модели Поттса с примесями».....	99
А.К. Муртазаев, <b>Ж.Г. Ибаев</b> , Я.К. Абуев (ИФ ДНЦ РАН, Махачкала) «Модели наномангнетиков с модулированными структурами».....	102
<b>М.А. Магомедов</b> , А.К. Муртазаев (ИФ ДНЦ РАН, Махачкала) «Исследование низкоразмерных спиновых систем алгоритмом Ванга-Ландау».....	111
А. К. Муртазаев, М. К. Рамазанов, Я.К. Абуев, М. К. <b>Бадиев</b> , Д.Р. Курбанова, К.Ш. Муртазаев (ИФ ДНЦ РАН, Махачкала) «Фазовые переходы в фрустрированной модели Изинга на треугольной решетке с учетом взаимодействий вторых ближайших соседей».....	119
<b>О.А. Когтенкова</b> (ИФТТ РАН, Черноголовка) «Структурные и фазовые превращения в сплавах си–со».....	123
<b>В.Г. Сурсаева</b> (ИФТТ РАН, Черноголовка) «Влияние зернограничного ребра на движение индивидуальной границы наклона $[1\bar{1}20]$ в цинке».....	124