НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР НАН БЕЛАРУСИ ПО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ
(ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ПОЛУПРОВОДНИКОВ)

БЕЛОРУССКИЙ РЕСПУБЛИКАНСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ФТТ-2013

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

СБОРНИК ДОКЛАДОВ
Международной научной конференции
15-18 октября 2013 г., Минск

В трех томах

Том 1

Минск
«Ковчег»
2013

УДК 539.21(082)
ББК 22.37я43
А43

Редакционная коллегия:
Акад. *Н. М. Олехнович* (пред.);
д-р. физ.-мат. наук *В. Ф. Гременок*; д-р. физ.-мат. наук. *С. Е. Демьянов*;
канд. физ.-мат. наук *О. В. Игнатенко;* чл.-корр. *Ф. П. Коршунов*;
канд. физ.-мат. наук *В. И. Левченко*; д-р. физ.-мат. наук *Г. И. Маковецкий*;
канд. физ.-мат. наук *А. В. Мудрый;* канд. физ.-мат. наук *В. П. Новиков;*
д-р. физ.-мат. наук *А. П. Сайко*; д-р. физ.-мат. наук *В. М. Федосюк*;
д-р. физ.-мат. наук *А. У. Шелег*.

А43 **Актуальные проблемы физики твердого тела** : сб. докл. Междунар. науч. конф., (Минск, 15-18 окт. 2013). В 3 т. Т. 1 / ГНПО «ГНПЦ НАН Беларуси по материаловедению»; ред. колл.: Н. М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск : Ковчег, 2013. – 316 с.

ISBN 978-985-7055-81-4.

В сборнике опубликованы доклады, представленные на Международной научной конференции по актуальным проблемам физики твердого тела. В нем изложены результаты новейших исследований по проблемам физики магнетизма, полупроводников, диэлектриков и сегнетоэлектричества. Значительное число докладов посвящено вопросам практического применения разработанных материалов, технологий и устройств.

Материалы докладов одобрены и рекомендованы к опубликованию организационным комитетом конференции и печатаются в виде, представленном авторами, без дополнительного редактирования.

УДК 539.21(082)
ББК 22.37я43

Научное издание

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

СБОРНИК ДОКЛАДОВ
Международной научной конференции
Минск, 15-18 октября 2013 г.

В трех томах
Том 1

Ответственные за выпуск *А. В. Мудрый*, *Д. А. Жуковец., Т. А. Пермякова*
Компьютерная верстка *Д. А. Жуковец*

Подписано в печать 03.09.13. Формат 60x84 $^{1}/_{8}$. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 38,4. Уч.-изд. л. 25,6. Тираж 200 экз. Заказ 46.

Выпущено по заказу ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению».
Издатель и полиграфическое оформление ООО «Ковчег». ЛИ № 02330/0548599 от 09.07.2009.

ISBN 978-985-7055-82-1 (Т.1)
ISBN 978-985-7055-81-4

© ГНПО «ГНПЦ НАН Беларуси по материаловедению», 2013
© Оформление. ООО «Ковчег», 2013

THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

SCIENTIFIC AND PRACTICAL MATERIALS RESEARCH CENTRE
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS
(INSTITUTE OF SOLID STATE AND SEMICONDUCTOR PHYSICS)

BELARUSIAN REPUBLICAN FOUNDATION FOR FUNDAMENTAL
RESEARCH

SSP – 2013

Actual Problems of Solid State Physics

Proceedings of the International Scientific Conference
15 -18 October 2013, Minsk, Belarus

In three volumes

Volume 1

Minsk
«Kovcheg»
2013

Николай Николаевич Сирота (к 100-летию со дня рождения)

2 ноября 2013 г. исполняется 100 лет со дня рождения Николая Николаевича Сироты (1913-2006) – крупного ученого, академика Национальной академии наук Беларуси, профессора, заслуженного деятеля науки и техники БССР, заслуженного деятеля науки Российской федерации.



Н.Н. Сирота родился в Санкт-Петербурге. В 1936г. окончил Московский институт стали и сплавов. В период обучения в институте прослушал курсы лекций физического факультета МГУ. В 1939г. защитил кандидатскую диссертацию. По предложению академика Н.С. Курнакова в 1940г. Н.Н. Сирота поступает в докторантуру Института общей и неорганической химии (ИОНХ) АН СССР. В период 1942-1943гг. находится в рядах Красной Армии. После демобилизации возвращается на работу в ИОНХ АН СССР в качестве докторанта и затем старшего научного сотрудника. По результатам выполненных фундаментальных исследований в области термодинамики и кинетики фазовых переходов, метастабильного состояния конденсированных систем, внесших важный вклад в развитие физического материаловедения и разработку новых материалов, в 1950г. Н.Н. Сирота защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, в 1952 г. утвержден в звании профессора**.**

Интенсивную научно – исследовательскую работу в ИОНХ АН СССР Н.Н. Сирота совмещает с активной преподавательской деятельностью: читает первые в стране курсы по физике и физико-химическому анализу твердого тела в МГУ, по материалам ядерной техники и энергетики в МИФИ. С 1955г. возглавляет кафедру физики в Московском институте цветных металлов и золота им. М.И. Калинина и организует одну из первых в СССР проблемную лабораторию по физике и химии полупроводниковых материалов, научным руководителем которой был совместно с профессором Н.Н. Мурачем.

В 1956г. Н.Н. Сирота избирается академиком Академии наук БССР и переезжает в Минск. При поддержке А.Ф. Иоффе он организует и возглавляет Отдел физики твердого тела и полупроводников АН БССБ, который в 1963 г. реорганизован в Институт физики твердого тела и полупроводников АН БССР (ИФТТП АН БССР).

Н.Н. Сирота, обладающий поистине энциклопедическими знаниями, весь свой талант ученого и организатора науки отдает становлению ИФТТП АН БССР, формированию и развитию его научного профиля, подготовке кадров высшей квалификации по физике твердого тела и полупроводникам. В основу научной тематики института Н.Н. Сиротой определены направления, связанные с выяснением физических свойств твердых тел в зависимо-

сти от характера и энергии межатомного взаимодействия, исследованием условий равновесия фаз при изменении состава, давления, температуры, электрических и магнитных полей, изучением свойств твердых тел в экстремальных условиях - при сверхвысоких давлениях, сверхнизких температурах, сверхсильных магнитных полях, внешних радиационных воздействиях. Разработанные Н.Н. Сиротой направления остаются актуальными и определяющими основную тематику института и в настоящее время.

Под руководством Н.Н.Сироты Институт в короткое время стал крупным научно- исследовательским центром.

Благодаря усилиям Н.Н.Сироты была создана материально- техническая база для проведения исследований. Он был одним из инициаторов строительства в Беларуси исследовательского атомного реактора, который был запущен в 1962г. Институт располагал на реакторе 5 каналами, укомплектованными необходимым оборудованием, что обеспечило постановку и проведение исследований в области магнитной нейтронографии, динамики кристаллической решетки, радиационных воздействий на твердое тело, активационного анализа. В 1964 г. в Институте были введены в строй криогенные установки, на которых впервые в Беларуси получены жидкий гелий и водород. Созданы установки для проведения исследований твердых тел в сильных магнитных полях и при низких температурах. Разработана и создана оригинальная аппаратура техники высокого давления, которая позволила реализовать диапазон давлений до 10 ГПа и температур до 2000 °С, включающий область синтеза алмаза и кубического нитрида бора. Организовано строительство в Институте радиационного центра. Созданы уникальные установки по выращиванию кристаллов, синтезу материалов в виде керамики и тонких пленок.

Н.Н. Сирота регулярно организовывал на базе Института (Отдела) союзные и международные конференции по химической связи в полупроводниках и полуметаллах, механизмам и кинетике кристаллизации, физическим и физико-химическим свойствам ферритов, сверхпроводимости, по влиянию радиационного облучения на структуру и свойства твердых тел, что способствовало успешному развитию научных исследований и профессиональному росту научных кадров. Принимал активное участие в международных научных форумах (США, Англия, Япония, Польша, Болгария и др. страны), выступая с приглашенными научными докладами и лекциями. На протяжении ряда лет являлся членом Международной комиссии по распределению электронной и спиновой плотностей в кристаллах.

В Минске Н.Н. Сирота ведет широкую педагогическую деятельность. В 1957г. в Белорусском государственном университете им организована кафедра физики твердого тела, которой он руководил на протяжении 1957-1962гг., и проблемная лаборатория по физике полупроводников. В 1967-1975 гг. он заведовал созданной им кафедрой экспериментальной и теоретической физики в Минском государственном педагогическом институте.

Научное творчество Н.Н.Сироты многогранно, широк спектр его научных интересов. Его работы по термодинамике и кинетике фазовых переходов, квантовой химии и проблеме химической связи в кристаллах, разработке новых материалов различного функционального назначения, радиационным воздействиям на структуру и свойства твердых тел получили широкое признание.

Н.Н. Сиротой развита общая теория образования метастабильных фаз при кристаллизации и фазовых переходах, в том числе при эпитаксиальном росте. Впервые показана возможность формирования ме-

тастабильных фаз, например алмаза, при нормальной температуре и давлении. Рассмотрены факторы, обуславливающие полиморфизм твердых тел. Построены Р-Т диаграммы льда при высоких давлениях и низких температурах, диаграммы магнитного состояния ряда материалов с различной кристаллической структурой.

Им совместно с учениками выполнены систематические исследования функций распределения электронной плотности в кристаллах полупроводниковых соединений A^3B^5 и ряда интерметаллических соединений сверхпроводников, предложены методы экспериментального уточнения волновых функций, описывающих состояние валентных электронов в кристаллах.

Разработаны методы расчета и экспериментального восстановления по данным неупругого рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей фононных спектров кристаллов. Им впервые показана роль мерности распространения акустических фононов в кристаллической решетке и ее влияние на характер температурной зависимости теплоемкости твердых тел.

Н.Н. Сиротой внесен большой вклад в развитие современного материаловедения, поиска новых полупроводниковых, магнитных, сверхтвердых, сверхпроводящих материалов. Он один из первых предложил использовать соединения A^3B^5 как новые полупроводниковые материалы, нашедшие в настоящее время широкое практическое применение. Развиты физические основы радиационной технологии в производстве полупроводниковых приборов, нашедшие промышленное применение. Разработан безкатализаторный способ получения монолитных блоков кубического нитрида бора, по твердости равного алмазу и превосходящего его по термостойкости, послуживший основой создания нового поколения обрабатывающего инструмента. Разработан ряд новых перспективных материалов с особыми диэлектрическими, магнитными и другими физическими свойствами.

После переезда в 1975г. в Москву Н.Н. Сирота заведует созданной им кафедрой физики Московского государственного университета природообустройства, руководит секцией “Химическая связь и физические свойства конденсированных сред” Научного совета по неорганической химии РАН, активно продолжает заниматься научной и педагогической деятельностью, поддерживает связь с Институтом физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, руководит аспирантами, соискателями, выступает с лекциями.

Н.Н.Сирота – автор более 700 научных публикаций, в т.ч. 2 монографий и более 60 авторских свидетельств на изобретения. Многие его работы изданы за рубежом - в США, Германии, Швеции, Японии, Франции и других странах.

Н.Н. Сирота был не только выдающимся ученым, талантливым организатором науки, но и Учителем с большой буквы. Благодаря своей творческой неутомимой деятельности он создал в Беларуси научную школу в области физики твердого тела и полупроводников. Им подготовлено более 100 кандидатов наук, более 20 его учеников стали докторами наук.

Николай Николаевич Сирота оставил яркий неизгладимый след в памяти тех, кто знал его лично, общался с ним, работал под его руководством.

[1] Известия НАН Беларуси, с. ф- м. н. №4, 128 (2003)
[2] Воспоминания о Н.Н. Сироте (К 95-летию со дня рождения) / сост. Олехнович Н.М., Рыжковский В.М.- Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2008. - 181 с.

Н.М. Олехнович

ЮБИЛЕЙНЫЙ ГОД ФИЗИКОВ-ТВЕРДОТЕЛЬЩИКОВ БЕЛАРУСИ

В этом году исполняется 100 лет со дня рождения выдающегося ученого-физика академика Николая Николаевича Сироты и 50 лет его детищу – Институту физики твердого тела и полупроводников (в 2007 г. преобразован в государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук по материаловедению»).

С течением времени все отчетливее осознается значимость дела, совершенного этим одержимым человеком, талантливым ученым и организатором науки. Начиная практически с нуля, он создал крупный, хорошо известный в мире научный центр по физике твердого тела и физическому материаловедению (далее – Институт).

Приехав из Москвы в Минск, в 1956 году Н.Н. Сирота избирается академиком АН БССР и в январе 1959 года при поддержке А.Ф. Иоффе организует самостоятельный отдел при Президиуме АН БССР – Отдел физики и химии твердого тела и полупроводников, который 5 ноября 1963 года Постановлением Совета Министров БССР преобразуется в Институт физики твердого тела и полупроводников.

Став первым директором, Н.Н.Сирота с присущей ему энергичностью и щедростью все свои обширные энциклопедические знания прилагает к формированию научных направлений, связанных с фундаментальными и прикладными проблемами физики твердого тела и полупроводников (химическая связь в кристаллах, динамика кристаллической решетки, термодинамика кристаллов, физика магнитных материалов, физика полупроводников, физика радиационных воздействий, физика высоких давлений и сверхтвердых



материалов, физика сверхпроводников и сверхчистых металлов, рост кристаллов, активационный и химический анализы), создает экспериментальную и материально-техническую базу Института. В первые же годы существования Института в строй вводятся криогенные установки, техника высоких давлений для синтеза алмаза и кубического нитрида бора, установки для выращивания кристаллов, налаживаются исследования в области магнитной нейтронографии, активационного анализа, радиационных воздействий на твердые тела.

Активно начинают развиваться исследования по проблеме химической связи в кристаллах и уже в 1963 году Институт утверждается головной организацией в СССР по этой проблеме. В Институте были разработаны методы расчета распределения электронной плотности в кристаллах по данным дифракции рентгеновских лучей. Это позволило построить карты распределения электронной плотности и потенциала для кристаллов с различными типами межатомного взаимодействия и

получить новые сведения о природе и особенностях химической связи. Были выполнены теоретические и экспериментальные исследования по динамике кристаллической решетки и определению термодинамических функций для ряда кристаллов, различающихся как типом кристаллической структуры, так и характером межатомного взаимодействия, в зависимости от их состава и температуры, в том числе в области реализации фазовых переходов.

Исследования по влиянию ионизирующего излучения – электронов высоких энергий, нейтронов, гамма-квантов – на физические свойства полупроводников, сегнетоэлектриков и сверхпроводников привели вскоре к созданию радиационных технологий с многочисленными практическими применениями. Результаты исследований и разработок были отмечены Государственной премией республики «Исследование и разработка методов использования излучений в технологии полупроводниковых приборов и их внедрение в производство» (1980 г.).

Развитая база по росту кристаллов позволила получать оптические кристаллы высокого совершенства, пригодные для использования в качестве лазерных элементов. Параллельно проводились теоретические исследования по нелинейной оптике, включая вопросы распространения света в усиливающих и нелинейных средах, оптических эхо-явлений, четырехфотонного параметрического взаимодействия света и лазерной генерации в примесных кристаллах с сильным электрон-фононным взаимодействием. Были развиты методы расчета распространения ультракоротких импульсов света в оптически плотных средах. Предсказано и описано явление усиления света при отражении от инверсной среды, которое позднее было подтверждено экспериментально и использовано для создания лазеров на отражении, а также явление гистерезиса в отражении света большой интенсивности от оптически нелинейной среды, нашедшее практическое применение в оптических устройствах для управления мощными лазерными пучками света. За результаты исследований «Отражение света от усиливающих и нелинейных сред» была присуждена Государственная премия (1990 г.).

С помощью техники высоких давлений и температур проводились комплексные исследования по изучению условий синтеза сверхтвердых материалов: построены для них фазовые диаграммы в системе координат «давление – температура», выяснены механизмы и особенности кинетики образования кристаллов алмаза и кубического нитрида бора с использованием различных катализаторов. Результаты работы в этом направлении легли в основу развития производства сверхтвердых материалов в республике и были отмечены Государственной премией «Разработка научных основ синтеза сверхтвердых инструментальных материалов» (1992 г.).

Ввод в действие атомного реактора позволил Институту развернуть плодотворные исследования с использованием дифракции нейтронов и построить фазовые диаграммы магнитного состояния ряда систем твердых растворов на основе теллуридов, селенидов, сульфидов переходных элементов, арсенида и антимонида марганца, на основе манганитов редкоземельных элементов и других систем. Были установлены механизмы магнитного упорядочения в указанных системах в зависимости от состава, температуры, давления, внешнего магнитного поля.

С помощью криогенной техники удалось получить новые результаты при проведении исследований металлов, полупроводников и сверхпроводников в области низких температур. Были зафиксированы квантовые осцилляции магнитотермоэдс сплава Al-Ga и доказан когерентный характер магнитного пробоя, приводящий к

интерференции электронных волн на параллельных открытых траекториях. Построена физическая модель протекания тока в гиперпроводнике из высокочистого алюминия и показана принципиальная возможность генерации сильных магнитных полей в малогабаритных соленоидальных системах, перспективных для использования в системах энергоснабжения бортовых систем космических аппаратов. Сразу после открытия высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в Институте были синтезированы новые таллийсодержащие сверхпроводники с температурой перехода в сверхпроводящее состояние 120 К. Разработаны методы получения высокотемпературных сверхпроводников в виде керамики, тонких пленок, монокристаллов. Проведены исследования структуры и динамики кристаллической решетки ВТСП соединений в зависимости от состава и температуры. Было установлено понижение устойчивости кристаллической решетки данных систем при переходе в сверхпроводящее состояние, в рамках модельных представлений объяснено аномальное температурное поведение их упругих и тепловых характеристик.

Большой практический выход дали исследования в области физики полупроводников: на основе разработанных полупроводниковых материалов создан ряд сенсорных и преобразовательных устройств, таких как датчики Холла, термоэлектрические и электролюминесцентные преобразователи. Разработаны молекулярно-лучевые и лазерные методы выращивания высококачественных эпитаксиальных пленок соединений A^2B^6, A^4B^6, $A^1B^3C_2^6$ и твердых растворов на их основе, а также получены полупроводниковые структуры для высокоэффективных фотоприемников и преобразователей солнечной энергии. За цикл работ «Технология получения, физические свойства и применение полупроводниковых кристаллов соединений группы A^2B^5» в 1997 г. была присуждена премия Президентов Академий наук Беларуси, Украины и Молдовы.

В настоящее время Институт обладает высоким научно-техническим потенциалом, способен осуществлять комплексные исследования и разработки по всем направлениям научной, научно-технической и инновационной деятельности, вести подготовку научных сотрудников высшей квалификации. В реализации поставленных задач участвуют 12 научных лабораторий, отдел, научно-исследовательский сектор, Опытное производство и 12 призводственных участков. В Институте работает 235 чел., в том числе исследователей – 136, из них 13 докторов (в т. ч. академик и 2 члена-корреспондента) и 53 кандидата наук. В аспирантуре обучается 14 человек, в т.ч. граждане других стран. Функционирует совет по защите кандидатских и докторских диссертаций по специальностям «физика конденсированного состояния» и «физика полупроводников».

В последнее десятилетие получен ряд значимых результатов в области фундаментальных и прикладных исследований, осуществлены научно-технические разработки, нашедшие практическое применение.

В области физики магнетизма изучен ряд оксидных систем на основе манганитов и кобальтитов редкоземельных элементов, проявляющих магнитные и полупроводниковые свойства. Эти материалы относятся к классу сильно коррелированных электронных систем, для описания которых применяются современные фундаментальные концепции двойного обменного и сверхобменного взаимодействий, ян-теллеровского полярона. Вблизи температуры Кюри в них наблюдается уменьшение на несколько порядков электросопротивления при наложении внешнего магнитного поля – эффект колоссального магнитосопротивления. Показано, что этот эффект, например, в барий-содержащих

кобальтитах связан с индуцированным магнитным полем переходом антиферромагнитной фазы в ферромагнитную, сопровождающимся микроскопическим структурным фазовым расслоением в результате спинового перехода ионов кобальта. Установлено, что ферромагнетизм в таких соединениях обусловлен сверхобменным взаимодействием через ионы кислорода между ионами кобальта, находящимися в промежуточном спиновом состоянии. Изучена также структура и физические свойства магнитных материалов в виде тонких пленок и наноструктур. В многослойных структурах, получаемых электрохимическим осаждением, обнаружен эффект гигантского магнитосопротивления, связанный с рассеянием электронов проводимости на магнонах наноразмерных элементов структуры. Разрабатываемые материалы перспективны для создания на их основе цифровых микросхем с магнитооптическими преобразователями, спинового транзистора, управляемого магнитным полем. Предприятие ОП РУП «Феррит», учрежденное Институтом, серийно производит ферритовые изделия и устройства с их использованием для внутреннего и зарубежного рынков. Исследования и разработки в области физики магнитных материалов отмечены премией имени академика В.А. Коптюга «За исследование явления колоссального магнитосопротивления в сульфидах 3d-элементов» (2001 г.) и Государственной премией «Магнитные структуры и физические свойства многокомпонентных систем с переходными и редкоземельными элементами, разработка новых магнитных материалов, создание и производство элементов и устройств электронной техники» (2004 г.).

В рамках научно-технической программы Союзного государства «Космос-НТ» разработана принципиально новая технология получения многослойных пленочных электромагнитных экранов на основе электролитически осажденных магнитомягких и медных слоев. Электромагнитные экраны обеспечивают надежную защиту элементов бортовых устройств космических аппаратов нового поколения – микроспутников – от воздействия внешних магнитных и электромагнитных полей. По результатам испытаний (совместно с Институтом космических исследований России) многослойных пленочных электромагнитных экранов рекомендовано использовать их на малых космических аппаратах при исследовании планеты Меркурий.

Методом ионно-лучевого распыления получены наноразмерные структуры металлов – золота, никеля, кобальта и их комбинаций – на поверхности эпитаксиальных пленок феррит-гранатов. Впервые продемонстрирована возможность создания периодической структуры в виде прямоугольных металлических островков с латеральными размерами до 70 нм и развит метод формирования плазмон (поляритон)-магнонных структур. Полученные наноструктуры могут применяться в качестве двумерных кристаллов в устройствах магноники, в которых используются распространяющиеся наноразмерные магнитные спин-волны.

Экспериментальные исследования нитрида индия в Институте привели к неожиданному фундаментальному результату. На протяжении 30 лет считалось, что соединение InN имеет ширину запрещенной зоны Eg ~ 1.8 – 2.1 эВ и это значение принималось во всех расчетах физических параметров структур и приборов, создаваемых на его основе. С использованием совокупности физических методов (оптических, электрических, структурных и др.) были определены основные физические параметры InN и показано, что это соединение в действительности имеет ширину запрещенной зоны ~ 0.7 – 0.8 эВ. При проведении экспериментов использовались высококачественные пленки InN, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН.

Всё более широкое использование энергии солнца в качестве основного альтернативного и экологически приемлемого источника энергии является стимулом к разработке новых технологий для использования этого ценного источника энергии. Установлено, что ионно-лучевая обработка водородом пленок $CuInSe_2$ способствует улучшению их оптических характеристик и приводит к замедлению деградации изготовленных на их основе солнечных элементов. Разработанная технология создания тонкопленочных фотопреобразователей с использованием полупроводниковых соединений $Cu(In,Ga)Se_2$ будет применяться при создании легких радиационностойких высокоэффективных солнечных элементов для электропитания малых космических аппаратов.

При облучении гамма-квантами Co^{60} многослойных структур Si/SiO_2/металл в нанопорах установлена радиационная стабильность их вольт-амперных и магниторезистивных характеристик, связанная с образованием устойчивых точечных дефектов при незначительной рекомбинации с течением времени. Неизменность магниторезистивных характеристик с увеличением флюенса облучения позволяет предложить предварительное облучение структур на заключительном этапе создания сенсоров магнитного поля, функционирующих в условиях ионизирующего излучения, что имеет принципиальное значение при их использовании в изделиях ракетно-космической техники. Работы ведутся совместно с ОАО «РИФ» (Россия).

Совместно с Национальным научно-методическим центром физики частиц и высоких энергий Белорусского государственного университета Институт участвует в физической программе Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна, Россия) по модернизации Тэватрона в Фермилаб (Fermilab) (г. Чикаго, США). Задача Института – разработка и изготовление криосистемы для низкотемпературных испытаний одноячеечного сверхпроводящего ниобиевого резонатора для линейного ускорителя электронов.

Недавно разработана технология производства нового композиционного материала на основе нанопорошков кубического нитрида бора, более эффективного, чем традиционно используемые в промышленности твердосплавные инструментальные материалы. В ближайшее время будет начато освоение в производстве этого материала и инструмента на его основе с привлечением производственных мощностей инструментальных предприятий – Завода алмазного инструмента «Гомельского ПО «Кристалл», Оршанского инструментального завода, Минского завода специального инструмента и технологической оснастки.

Совместно с Институтом физики НАН Беларуси из спеченных под высоким давлением плотных керамических образцов AlN впервые методом лазерной абляции получены тонкие пленки нитрида алюминия на лейкосапфировых подложках, отличающиеся различной степенью прозрачности в видимом оптическом диапазоне в зависимости от мощности импульса и времени воздействия на мишень. Результаты могут быть использованы при разработке оптоэлектронных слоистых структур.

Разработана оригинальная технология получения расширенного графита (графена) в восстановительной среде при низких температурах. Гигантская удельная поверхность графеновой массы позволяет создавать на ее основе суперконденсаторы огромной емкости, сопоставимые по накопленной энергии с аккумуляторами. В настоящее время создан макет суперконденсатора с графеновыми электродами, емкость которого имеет одно из самых высоких значений, приведенных в литературе. Предложено также использовать графено-

вый наполнитель для получения токопроводящего лака. Испытания показали эффективность использования токопроводящего лака для быстрого нагревания поверхностей металлов, строительных материалов, тканей и др. Созданы электронагревательные элементы на основе проводящего лакового покрытия.

Развиваются и совершенствуются технологические подходы по выращиванию моно- и нанокристаллов на основе сложных оксидов переходных металлов, обладающих уникальными магнитными, сегнетоэлектрическими, фотовольтаическими и оптическими свойствами для магнитоэлектроники.

Многолетние экспериментальные и теоретические исследования фазовых переходов в кристаллах галоидных и оксидных соединений со структурой типа перовскита привели к созданию нового подхода к их описанию на основе учета напряженности межатомных связей и обусловленного ею многоямного потенциала. Получен ряд релаксорных сегнетоэлектриков на основе оксидов висмута переходных элементов, перспективных для применения в твердотельной электронике.

Обнаружено, что облучение высокоэнергетическими электронами монокристаллов слоистых полупроводников типа селенида таллия-галлия приводит в определенной области температур к аномальному поведению их диэлектрической проницаемости, связанному с сегнетоэлектрическим фазовым переходом и образованием длиннопериодических модулированных сверхструктур.

Предсказана возможность наблюдения неадиабатической геометрической фазы в динамике собственных состояний спиновых кубитов при их бихроматическом возбуждении линейно поляризованными микроволновым и радиочастотным полями. Неадиабатическая геометрическая фаза идентифицирована в импульсном электронном парамагнитном резонансе E_1' центров в кварце. Она может быть реализована также во многих кубитных квантовых системах, являющихся основой для квантовых вычислений, и использована при их геометрическом контроле и управлении.

Научно-технические разработки Института востребованы и широко применяются в народном хозяйстве республики, а также поставляются на экспорт.

Достижения Института в области физики магнетизма позволили развить технологию получения сильных постоянных магнитов, с использованием которых созданы высокопроизводительные и малоэнергозатратные магнитные сепараторы, предназначенные для очистки и обогащения как рудных, так и нерудных материалов на горно-обогатительных комбинатах, стекольно-керамических производствах, предприятиях переработки вторичного сырья и в пищевой промышленности. Сепараторы на постоянных магнитах дают экономию электроэнергии до 80% по сравнению с электромагнитными сепараторами. Выпуск сепараторов осуществляет предприятие «Феррит». Имеется возможность обеспечения полного импортозамещения по данному виду продукции. Поставки продукции осуществляются также в Россию, Украину, страны дальнего зарубежья.

Прикладные исследования по изучению влияния радиации на изменение физических свойств полупроводниковых материалов микроэлектроники, таких как кремний и арсенид галлия, и процессов радиационного дефектообразования в них, привели к разработке эффективных радиационных технологий управления параметрами полупроводниковых приборов. Применение таких технологий привело к увеличению более чем в 2 раза быстродействия полупроводниковых приборов и исключило использование при их производ-

стве золота и платины. Внедренные на предприятиях Беларуси (ОАО «Интеграл», г. Минск, ОАО «Электромодуль», г.Молодечно), радиационные технологии позволили повысить процент выхода годных изделий, улучшить качество и повысить их конкурентоспособность. Технологии защищены патентами РБ.

Создан программный комплекс, позволяющий оптимизировать формирование преципитатов (нанокластеров) атомов кислорода в ходе тепловых технологических процессов при изготовлении интегральных схем и, тем самым, увеличить процент выхода годных изделий. Программный комплекс прошел апробацию в НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл».

Налажен выпуск микропроцессорных регуляторов температуры в диапазоне 300-1600ºС класса точности 0,1 для высокотехнологичных производств ОАО «Интеграл» (регуляторы не имеют аналогов в Госреестре средств измерений РБ).

По разработанным экологически чистым технологиям синтеза высококачественных порошков искусственного алмаза «Гомельский ПО «Кристалл» освоил выпуск этих порошков марок АС4 и АС6. На производственных участках Института изготавливается инструмент на основе алмаза и кубического нитрида бора и поставляется предприятиям машиностроительного комплекса – Минскому тракторному заводу, Минскому моторному заводу, МЗАЛ им. П.М. Машерова, МПОВТ, Гомельскому заводу станочных узлов.

Разработана технология получения нового композиционного магнитомягкого материала на основе порошков железа с нанометровыми оксидированными покрытиями. С использованием данного композиционного материала созданы: аппараты магнитной терапии (выпускает НПФ «Диполь», г. Витебск); малогабаритные сварочные аппараты (мелкосерийное производство осуществляет Давид-Городокский электромеханический завод); трансформаторы для СВЧ печей (в рамках сотрудничества с фирмой LG); опытные образцы вентильных реактивных электродвигателей, предназначенных для использования в транспортных средствах, летательных аппаратах различных типов, робототехнике.

Разработанная автоматизированная технология выращивания монокристаллов калий-гадолиниевого вольфрамата, активированных ионами неодима, которые предназначены для осуществления эффективной лазерной генерации при небольших энергиях накачки, внедрена на «Заводе «Оптик» (г. Лида). Выпуск освоенной продукции активных лазерных элементов осуществляется для разработчиков новой лазерной техники Беларуси, России и дальнего зарубежья.

Для потребителей в Беларуси: УП «Белкоммунмаш», РУПП «БелАЗ», ЗАО «Атлант», ЗАО «Электромеханический завод» (г. Молодечно) и России: Челябинский тракторный завод, ООО «Вист-Групп», ООО «Инвестпроект» (г. Москва) разработано новое семейство электронных датчиков на основе эффекта Холла: датчик контроля степени намагниченности электромагнитной вставки, датчик угла поворота, выключатель бесконтактный, датчик тока прецизионный, магнитосенсорный датчик.

На НВ РУП «Элкерм», учрежденном Институтом, организовано производство нового керамического материала и созданы опытные образцы малогабаритных навигационных антенн на его основе для приема сигналов навигационных систем ГЛОНАСС – GPS, обеспечивающих мониторинг автотранспорта.

Созданная в Институте оригинальная технология получения синтетических драгоценных камней – кристаллов изумруда – позволила наладить производство этой продукции в виде ювелирных украшений.

В интересах ЖКХ разработана технология производства новой добавки к хлоридным антигололедным средствам, которая уменьшает скорость коррозии технического железа в условиях применения противогололедных средств в 2 раза, предотвращает их слеживание и смерзание при длительном хранении.

В порядке импортозамещения с применением новых материалов Опытным производством разработано и внедрено оборудование для очистки природных и сточных вод в масштабах г. Минска; процессы водоочистки контролируются автоматическими системами управления и отвечают современным экологическим требованиям.

Благодаря модернизации оборудования по производству ожиженного гелия и наличию высококвалифицированного инженерно-технического персонала, Институт на 100% удовлетворяет потребности научных организаций, медицинских учреждений и предприятий республики в криогенных жидкостях.

По заключенным договорам о сотрудничестве с Польшей и КНР Институт осуществляет поставки сверхтвердых материалов, в т.ч. нанокомпозитных, а также установок по генерации высокого давления. Для фирм России разработаны, изготавливаются и поставляются теплоизоляционные материалы и технологии, композиционные магнитные материалы, керамические элементы для СВЧ-техники. Для научных организаций и фирм Казахстана и Кореи выполнены разработки солнечных элементов, нагревательных элементов из композиционного керамического материала, магнитомягких сердечников для СВЧ-печей. С компанией электроники «Чжун Жуй» КНР заключен «Контракт на передачу технологии магнитомягких материалов».

В свои 50 лет Институт, он же – ГНПО «Научно-практический центр Национальной академии наук по материаловедению», остается лидером в Беларуси в области физики твердого тела и полупроводников и физического материаловедения. И в этот юбилейный год все сотрудники Института и его питомцы с особой теплотой и благодарностью вспоминают и чтут имя Николая Николаевича Сироты.

А.П. Сайко

ОГЛАВЛЕНИЕ

Пленарные доклады……..17

Секция А: Магнетики……..……44

Секция В: Сверхпроводники и металлы в особых условиях…... 277

Авторский указатель…….....313

Пленарные доклады

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Двуреченский А.В.

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 13, Россия, e-mail: dvurech@isp.nsc.ru
Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

В докладе приведены данные по развитию методов эпитаксии полупроводниковых наногетероструктур, фундаментальные результаты исследований их физических свойств и примеры перспективных применений наногетероструктур в нано- и оптоэлектронике.

Формирование наноструктур. Эпитаксия полупроводниковых наногетероструктур с квантовыми точками, нитевидными кристаллами (квантовыми проволоками) методом молекулярно-лучевой эпитаксии характеризуется случайным процессом зарождения нанокристаллов (приводящим к их неупорядоченному расположению в плоскости роста) и дисперсией по размерам. Очевидно, что дисперсия по размерам снижает ожидаемые достоинства квантовых объектов, связанные с дискретным энергетическим спектром. Дополнительный вклад в дисперсию дискретного энергетического спектра дает случайное распределение квантовых точек в кристаллической матрице.

На примере системы квантовые точки Ge в кристаллической матрице Si демонстрируются подходы и методы снижения дисперсии квантовых точек по размерам на основе: 1) молекулярно-лучевой эпитаксии с зарождением нанокристаллов (квантовых точек) на поверхности импульсным ионным воздействием [1]; 2) эпитаксии на гетерофазных подложках; 3) эпитаксии на структурированной поверхности, сформированной с применением литографии (электронной, штамповой), обеспечивающей возможность создания упорядоченных мест зарождения нанокристаллов на поверхности. Фундаментальной проблемой в развиваемых подходах является диффузия адатомов, формирование зародышей новой фазы и последующий рост на поверхности с неоднородными полями упругих деформаций, а также с развитым рельефом, имеющим либо хаотический, либо закономерных характер. Методом молекулярной динамики с эмпирическим потенциалом Терсоффа для поверхности Si была построена энергетическая поверхность, представляющая собой распределение энергии адатома по поверхности структурированной подложки, содержащей ямки в форме перевернутых усеченных пирамид. Выявлены два режима зарождения роста нанокристаллов Ge на поверхности Si с предварительно созданными затравочными областями: рост нанокристаллов вблизи краев ямок и рост нанокристаллов внутри ямок [2].

Перечисленные подходы снижения дисперсии квантовых точек по размерам основаны на фундаментальных явлениях и процессах на поверхности полупроводниковых материалов при росте наногетероструктур. Можно ли провести коррекцию по снижению дисперсии квантовых точек по размерам в уже выращенной структуре? Исследования импульсного лазерного отжига наногетероструктур показали, что существуют условия импульсного лазерного отжига наногетероструктур, при которых происходит уменьшение дисперсии энергетических состояний, связанных с квантовыми точками и обусловленной дисперсией квантовых точек по размерам [3].

Условия, при которых происходит уменьшение дисперсии энергетических состояний в ансамбле квантовых точек, заключается: 1) в использовании коротких (наносекундных) импульсов лазерного излучения, 2) в формировании наногетероструктур, в которых температура плавления объемных (макроскопических) материалов, входящих в состав

наногетероструктур, удовлетворяет следующему неравенству: температура плавления материала квантовых точек меньше температуры плавления окружающей матрицы. Это неравенство фактически выполняется практически для всех известных в настоящее время гетеропар: Si/Ge, GaAs/InAs, GaSb/InSb, GaN/InN, GaP/InP. В работе было показано, что температура плавления нанокристаллов, находящихся в более тугоплавкой матрице, возрастает при уменьшении их размера в исследованной области размеров 5-50 нм. Плавление больших нанокристаллов (>15 нм) должно сопровождается уменьшением их размеров, за счёт частичного растворения в окружающей матрице за время кристаллизации расплава после лазерного воздействия, что составляет основу физического механизма уменьшения дисперсии квантовых точек по размерам.

Формирование трехмерного упорядоченного ансамбля квантовых точек строится на основе явления вертикального пространственного совмещения в процессе роста нанокристаллов: зарождение квантовых точек в каждом последующем слое осуществляется над квантовыми точками нижележащего слоя, что является проявлением управления процессом зарождения упругими деформациями вследствие различия постоянных решеток материалов гетеропар. Вертикальное совмещение ухудшается с увеличением толщины прослойки, разделяющей слои квантовых точек. Коррелированный рост нанокристаллов в многослойных структурах происходит при толщинах разделяющих слоев в области 2÷5 нм. Моделирование демонстрирует вертикальное совмещение квантовых точек за счет стимулирования зарождения упругими деформациями в системе Ge/Si.

Электрические, и оптические свойства наноструктур. На основе атомистической модели Китинга получено пространственное распределение упругих деформаций в пирамидальном кластере Ge и в окружающей его кремниевой матрице. Показано, что неоднородные упругие деформации в гетеросистеме Ge/Si приводят к возникновению в напряженных слоях Si вблизи нанокластеров Ge трехмерных потенциальных ям для электронов. Состояние электрона в такой потенциальной яме формируется из состояний двух отщепленных за счёт деформаций Дельта-долин. Установлено, что создание многослойных структур с вертикально-совмещенными квантовыми точками позволяет усилить локализацию электрона и получить состояние электрона с энергией связи, достигающей величины 100 мэВ [4].

Экспериментально методом ЭПР получено доказательство локализации электронов на Ge/Si квантовых точках. На структурах с квантовыми точками был обнаружен новый ЭПР-сигнал с анизотропной угловой зависимостью g-фактора и ширины ЭПР-линии. Угловая зависимость ширины ЭПР-линии объясняется анизотропией процессов спиновой релаксации, связанной с существованием эффективного магнитного поля, возникающего при туннелировании носителей заряда между квантовыми точками вследствие структурной асимметрии потенциальных ям для электронов.

Предсказан и экспериментально подтвержден механизм спиновой релаксации при туннелировании по массиву квантовых точек, обусловленный их пространственной асимметрией. Предполагается, что структурная асимметрия Ge/Si квантовой точки приводит к существованию эффективного магнитного поля, взаимодействие с которым приводит к перевороту спина при туннелировании между квантовыми точками [5].

Обнаружен сдвиг линии межуровневого поглощения света в коротковолновую область спектра, сужение линии и изменение ее формы при увеличении концентрации дырок в основном состоянии квантовых точек Ge. Результаты объяснены на основе представлений о возникновении коллективных возбуждении в массиве взаимодействующих квантовых точек (эффект деполяризации). Показано, что инжекция дырок в возбужденное состояние приводит

к длинноволновому сдвигу межуровневого ИК резонанса и максимумов фотопроводимости вследствие распада коллективного возбуждения и подавления эффекта деполяризации [4].

Установлено, что при сближении квантовых точек Ge в составе двухатомной искусственной молекулы наблюдаются два эффекта, неожиданные с точки зрения традиционного квантово-механического представления: 1) уменьшение энергия связи дырки в двойной квантовой точке по сравнению с энергией ионизации одиночной квантовой точки Ge; 2) разрушение гибридизованной дырочной орбитали и локализация волновой функции дырки в одной из квантовых точек и последующее восстановление молекулярной орбитали при продолжении сближения квантовых точек. Показано, что первый эффект обусловлен частичной релаксацией упругих напряжений в кристалле, вызванной взаимным влиянием нанокристаллов Ge в матрице Si. Второй – асимметрией потенциальной энергии дырки в двух квантовых точках, возникшей в результате наложения полей упругих деформаций от вертикально совмещенных нанокластеров Ge [6].

Теоретически предсказано и экспериментально подтверждено явление, заключающееся в смене пространственной симметрии основного состояния, в результате которой основным состоянием становится антисвязывающая молекулярная орбиталь в двойных вертикально связанных квантовых точках Ge/Si в определенной области расстояний между квантовыми точками. Это явление отсутствует в природных молекулах, а также в квантовых точках, содержащих электроны. Получено первое экспериментальное свидетельство существования антисвязывающего состояния дырок в двойных квантовых точках Ge/Si [7].

Экспериментальные образцы приборных структур. Исследованы фотоэлектрических характеристик структур с квантовыми точками, представляющих интерес для разработки фотоприемников ИК и ТГц диапазоно. Установлено, что лучшие параметры фотодетекторов Ge/Si для среднего окна пропускания атмосферы (3-5 мкм) реализуются в фотовольтаическом режиме в структурах с концентрацией бора в δ-легированных слоях 12×10^{11}см$^{-2}$ и при расстоянии от квантовых точек до δ-легированного слоя, равном 5 нм. При этом максимальная величина чувствительности составила 0.83 мА/Вт, обнаружительная способность 0.8×10^{11}см·Гц$^{1/2}$/Вт на длине волны 3.4 мкм при температуре 90 К и угле поля зрения 53°. Причем уже при температуре 110 К фотоприемник работает в режиме ограничения флуктуациями фонового излучения, а доминирующим шумом является шум Джонсона [8].

[1] А.В. Двуреченский, В.А. Зиновьев, Ж.В. Смагина. Письма в ЖЭТФ, **74**, 296 (2001).

[2] P. Novikov, J. Smagina, D. Vlasov, A. Deryabin, A. Kozhukhov, A. Dvurechenskii. J. Cryst. Growth **323**, 198 (2011).

[3] В.А. Зиновьев, А.В. Двуреченский, Ж.В. Смагина, Г.Д. Ивлев, Е.И. Гацкевич, В.Л. Малевич. ЖЭТФ, 2012, **142**, 487 (2012).

[4] A.I. Yakimov, A.V. Dvurechenskii, A.I. Nikiforov. Germanium self-assembled quantum dots in silicon: growth, electronic transport, optical phenomena, and devices. In: Handbook of Semiconductor Nanostructures and Nanodevices, edited by A.A. Balandin and K.L. Wang, American Scientific Publishers, NY, 2005, p. 1-70.

[5] A. F. Zinovieva, A. V. Dvurechenskii, N. P. Stepina, A. I. Nikiforov, A. S. Lyubin, L. V. Kulik. Phys. Rev. B., **81**, 113303 (2010).

[6] A.I. Yakimov, A.A. Bloshkin, and A.V. Dvurechenskii. Phys. Rev. B, **81**, 115434 (2010).

[7] А.И. Якимов, В.А. Тимофеев, А.И. Никифоров, А.В. Двуреченский.– Письма в ЖЭТФ, , т. **94,** 806 (2011).

[8] A.I. Yakimov, V.A. Timofeev, A.A. Bloshkin, V.V. Kirienko, A.I. Nikiforov, A.V. Dvurechenskii. J. Appl. Phys., **112**, 034511 (2012).

КОЛОССАЛЬНОЕ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Троянчук И.О.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ , г. Минск, ул. П. Бровки, 19, e-mail: troyan@physics.by

В 1950 году было обнаружено, что при замещении трехвалентных редкоземельных ионов (R) на двухвалентные щелочноземельные ионы (A) манганиты $R_{1-x}A_xMnO_3$ и кобальтиты $R_{1-x}A_xCoO_3$ становятся ферромагнитными и металлическими [1]. Зинер предложил объяснение корреляции между типом магнитного состояния и проводимостью на основе модели «двойного обмена» [2]. Согласно этой модели, при ферромагнитном упорядочении происходит выигрыш в кинетической энергии носителей заряда за счет переходов между разновалентными ионами без переворота спина. В дальнейшем теория «двойного обмена» была существенно модифицирована и стала основой поиска и разработки новых магнитоупорядоченных материалов на основе классических полупроводников типа GaAs [3]. Интерес к модели «двойного обмена» резко возрос после обнаружения в манганитах эффекта колоссального магнитосопротивления. Однако на основе модели «двойного обмена» не удалось удовлетворительно описать температурную и полевую зависимости электропроводности. Поэтому считается, что основное магнитное состояние в манганитах определяется рядом конкурирующих факторов, а именно, «двойного обмена», сверхобмена и эффекта Яна-Теллера. При этом предполагается, что сверхобменные взаимодействия способствуют реализации антиферромагнитного состояния. Кроме того, рассчитанные на основе теории «двойного обмена» точки Кюри многих разбавленных магнитных полупроводников оказались на много больше, чем определенные из эксперимента.

Нами проведен ряд исследований, нацеленных на выяснение роли сверхобменных взаимодействий в формировании ферромагнитного состояния кобальтитов и манганитов со структурой перовскита. В результате этих исследований выявлено, что ферромагнитное состояние в кобальтитах может реализовываться в некоторых составах без эффекта смешанной валентности ионов кобальта. Например, анион-дефицитный $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ под давлением переходит из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное, причем магнитный момент 1.9 $\mu_Б$ на ион кобальта равен магнитному моменту иона кобальта в стехиометрическом по кислороду составе. Замещение части ионов кобальта на ионы железа в $La_{0.5}Ba_{0.5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ привело к переходу из металлического состояния в полупроводниковое, однако при этом наблюдался рост намагниченности и точки Кюри. Это противоречит модели «двойного обмена», в которой проводимость способствует ферромагнетизму. Модели сверхобменных взаимодействий это не противоречит, так как этот тип магнитных взаимодействий не связан с реальной проводимостью. Мы полагаем, что характер обменных взаимодействий в кобальтитах определяются в первую очередь спиновым состоянием ионов кобальта.

В этой модели промежуточному спиновому состоянию иона кобальта соответствует ферромагнетизм, тогда как высокоспиновому состоянию соответствуют антиферромагнитные обменные взаимодействия. Ион кобальта в высокоспиновом состоянии имеет значительно больший ионный радиус, чем в промежуточном. Поэтому давление переводит антиферромагнитное состояние в ферромагнитное. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в зависимости от объема элементарной ячейки и степени

легирования реализуется не чисто промежуточное или высокоспиновое состояние ионов кобальта, а их смесь с низкоспиновым состоянием.

Нами показано, что в манганитах также может реализоваться ферромагнитное состояние без наличия эффекта смешанной валентности ионов марганца. Например в соединении $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Nb_{0.15}O_3$ ионы марганца находятся в трехвалентном состоянии. Ферромагнитное упорядочение в этом составе обнаружено ниже 150 К, причем оно не сопровождается переходом металл-диэлектрик. Это означает, что сверхобменные взаимодействия между ионами Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+} и Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+} могут быть положительными при определенных условиях и производить эффект, аналогичный обмену через носители заряда. Специфика манганитов заключается в том, что они являются материалами с узкой зоной проводимости, в которой эффекты, связанные с электронными и фононными корреляциями, а также структурным беспорядком, приводят к андерсоновской локализации носителей заряда. Магнитное упорядочение снижает степень беспорядка и ведет к частичной делокализации носителей заряда ниже точки Кюри. При этом магнитное упорядочение приобретает некоторые признаки фазового превращения первого рода. Внешнее магнитное поле смещает этот переход в область высоких температур с сопутствующим колоссальным магниторезистивным эффектом.

В кобальтитах большого магниторезистивного эффекта вблизи перехода ферромагнетик-парамагнетик не наблюдалось, так как в парамагнитной области проводимость остается металлической. Однако нами обнаружен колоссальный магниторезистивный эффект в кобальтитах, связанный с индуцированием внешним магнитным полем перехода антиферромагнетик-ферромагнетик [4]. При этом сопротивление образца меняется на несколько порядков. Природа этого эффекта заключается в том, что электронная конфигурация ионов кобальта в антиферромагнитном и ферромагнитном состоянии различная. Антиферромагнитное упорядочение, в отличие от ферромагнитного, сопровождается резким ростом сопротивления, что указывает на спиновый кроссовер в ионах кобальта. Внешнее магнитное поле индуцирует переход из высокоспинового в промежуточное спиновое состояние, то есть действует как приложенное давление.

В заключение отметим, что проведенный цикл исследований свидетельствует о важной роли сверхобменных взаимодействий в формировании ферромагнитного состояния как кобальтитов, так и манганитов. При этом природу колоссального магниторезистивного эффекта можно понять, не прибегая к модели двойного обмена. Есть важное различие в физике манганитов и кобальтитов. В манганитах магнитные фазовые превращения тесно связаны с эффектом Яна-Теллера, тогда как в кобальтитах доминирующая роль принадлежит спиновому кроссоверу в ионах кобальта. Это обусловлено значительно большей ковалентной составляющей химической связи в кобальтитах.

[1] G.H. Jonker, J.H. Van Santen. Physica **16**, 337 (1950).
[2] C. Zener. Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
[3] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. Science **287**, 1019 (2000).
[4] I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, A.V. Nikitin, L.S. Lobanovsky, A.M. Balagurov, V. Sikolenko, V. Efimov, and D.V. Sheptyakov. J. Appl. Phys. **113**, 053909 (2013).

ШИРОКОЗОННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ С КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ И ТОЧКАМИ ДЛЯ ЛАЗЕРОВ И СВЕТОДИОДОВ

Яблонский Г.П.

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси
Пр. Независимости, 68, 220072, Минск, Беларусь

Полупроводниковые инжекционные лазеры за 50 лет исследований, разработок и производства достигли высоких характеристических показателей и нашли многочисленные применения в науке, промышленности, медицине, космической технике, связи, в различных областях военной техники и технологий. Многие из этих направлений невозможно представить себе без использования полупроводниковых инжекционных лазеров на основе гетероструктур арсенида галлия, других узкозонных полупроводников $A^{III}B^{V}$ и твердых растворов на их основе. Излучение этих лазеров покрывает область от 0.6 до 10 мкм, а вторые, и третьи гармоники соответствуют зеленой и ультрафиолетовой областям спектра. Наибольшая мощности в настоящее время достигнута в лазерах на ближнюю ИК область спектра (0.8 - 0.9 мкм) – до 25 Вт в непрерывном и 150 Вт в импульсном режимах. Созданы лазерные сборки (линейки и решетки) с импульсной мощностью до нескольких киловатт. Излучение этих лазеров используется для накачки твердотельных сред с целью получения высокой направленности и однородности лазерных пучков, увеличения набора частот излучения лазерных систем. В Институте физики разработана и создана серия компактных мощных лазеров с диодной накачкой различного назначения, в том числе и на условно безопасный для органов зрения спектральный диапазон 1.5-1.6 мкм.

В настоящем докладе основное внимание уделено обзору исследований и разработок в мире в области создания лазеров и светодиодов на основе гетероструктур с квантовыми ямами и точками широкозонных полупроводников $A^{III}N$, $A^{II}B^{VI}$ и их твердых растворов. Представлены также основные достижения по полупроводниковым лазерам и светодиодам в УФ и видимой областях спектра в лаборатории физики и техники полупроводников (ЛФТП) Института физики НАН Беларуси.

Полупроводниковые твердые растворы AlGaInN обладают широкой запрещенной зоной (6.2 – 0.7 эВ), высокой химической, электрической, термической и радиационной стойкостью, большой величиной энергии оптических фононов (около 91 мэВ), величинами пробойных полей и скорости носителей ($3.3*10^6$ В/см и $2.5*10^7$ см/с), высокой теплопроводностью (1.7 Вт/см*К) и малой вероятностью междолинных переходов. Эти свойства нитридов и гетероструктур на их основе обеспечивают большую перспективу для создания мощных и стабильных по отношению к радиации, электрическим и тепловым полям лазеров, светоизлучающих диодов (СИД), фотоприемников и транзисторов. Активные слои гетероструктур типа ZnMgSSe/ZnSSe/ZnCdSe в зависимости от состава имеет широкий интервал энергий запрещенной зоны от синей до ближней ИК областей спектра и перспективны для создания лазеров в зеленой и желтой областях спектра.

Основным методом роста нитридных гетероструктур является технология MOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) – эпитаксия из паровой фазы металлоорганических соединений при температурах 800 – 1200 ^{O}C и давлении 50-200 мБар. В качестве источников используются триметилгаллий, триметилалюминий, триметилиндий, аммиак (источник азота), силан (источник легирующей примеси кремния), а в качестве газов-носителей служат азот и водород. Для подложек используют сапфир, карбид кремния и кремний. Этот метод роста применяется и для эпитаксии соединений $A^{II}B^{VI}$, однако, по-видимому, более

успешным является метод молекулярно пучковой эпитаксии – MBE (molecular beam epitaxy, T_g=250-300 ^{O}C, P ~ 10^{-6} Torr). MBE позволяет растить гетероструктуры $A^{II}B^{VI}$ с малой скоростью (от 0.1 нм/с) и создавать активные области с квантовыми ямами (КЯ), в которых имеются вставки квантовых точек.

К настоящему времени на основе гетероструктур GaN/InGaN с КЯ разработаны и производятся инжекционные лазеры на ближнюю ультрафиолетовую (УФ), фиолетовую, синюю и зеленую (до 530 нм) области спектра. Мощность лазеров в фиолетовой и синей областях спектра достигает 1 Вт, их стоимость колеблется в пределах от сотен до тысяч долларов США. Главные сегменты рынка лазеров на УФ и видимую области спектра: хранение информации, лазерные указки, целеуказатели, медицинское оборудование, биосенсоры, бесконтактные биодетекторы, сетевая связь на основе дешевых пластиковых волокон с окнами прозрачности в зеленой области спектра, голографическая память (синий и зеленый лазеры), лидары и навигация, генетическая инженерия и биотехнология, лазерные принтеры, подводные морские коммуникации, скрытая связь, идентификаторы, детектирование аэрозолей, дезинфекция воды и т.д. Некоторые из перечисленных задач могут быть решены и с помощью светодиодов, особенно на УФ область спектра, рынок которых к 2017 г. составит около 300 млн. долларов, т.е. 35% от рынка УФ ламп. Основные направления использования светодиодов видимого диапазона спектра – это освещение зданий, помещений, дорог и улиц, использование в автомобилях, светофорах, теплицах, больших экранах, телевизорах и многие другие. В настоящее время разработаны и созданы мощные светодиоды белого свечения со световой эффективностью более 200 лм/Вт при стоимости одного люмена меньше 0.01 доллара. СИД на кремнии достигли эффективности 160—200 лм/Вт. Имеются светодиодные аналоги 100-ваттной лампы накаливания - светодиодные лампы с потребляемой мощностью 16 Вт и сроком службы 20000 часов.

В ЛФТП Института физики работы в области GaN-слоев и гетероструктур были начаты совместно с Университетом г. Аахен и фирмой AIXTRON (Германия) в 1997 г. [1]. Впервые оптимизирована технология роста, исследованы оптические параметры и получена генерация на таких гетероструктурах в синей области спектра [2]. Коллектив авторов одним из первых в мире изучил и продемонстрировал высокое лазерное качество гетероструктур InGaN/GaN с квантовыми ямами, выращенных на подложках кремния. Были разработаны и созданы светодиоды на таких гетероструктурах, получена генерация при оптическом возбуждении до высоких температур (350 ^{o}C) и исследованы механизмы усиления [3-5]. Были изучены условия роста и их взаимосвязь с оптическими свойствами гетероструктур InGaN/GaN и на полярных подложках $LiAlO_2$. Показано, что излучение таких гетероструктур и светодиодов на их основе поляризовано и его спектр практически не зависит от уровня оптического возбуждения или от тока, что открывает хорошие перспективы для использования таких светодиодов в системах телевизионной и дисплейной подсветок [6].

В последние годы проводятся совместные исследования и разработки с ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН по созданию высококачественных AlGaN-гетероструктур, выращенных методом MBE, разработаны и изготовлены на их основе лазеры и светодиоды на УФ область спектра [7] (рис. 1). В сотрудничестве ФТИ оптимизирована технология роста гетероструктур ZnMgSSe/ZnSSe/ZnCdSe с квантовыми ямами и точками для получения низкопороговой генерации в зелено-желтой области спектра. На основе этих работ были созданы миниатюрные конвертеры излучения «синих» инжекционных лазеров на основе нитрида галлия в зелено-желтое излучение лазеров на квантовых точках ZnCdSe в спектральной области 500 – 560 нм с мощностью более 100 мВт [8,9].

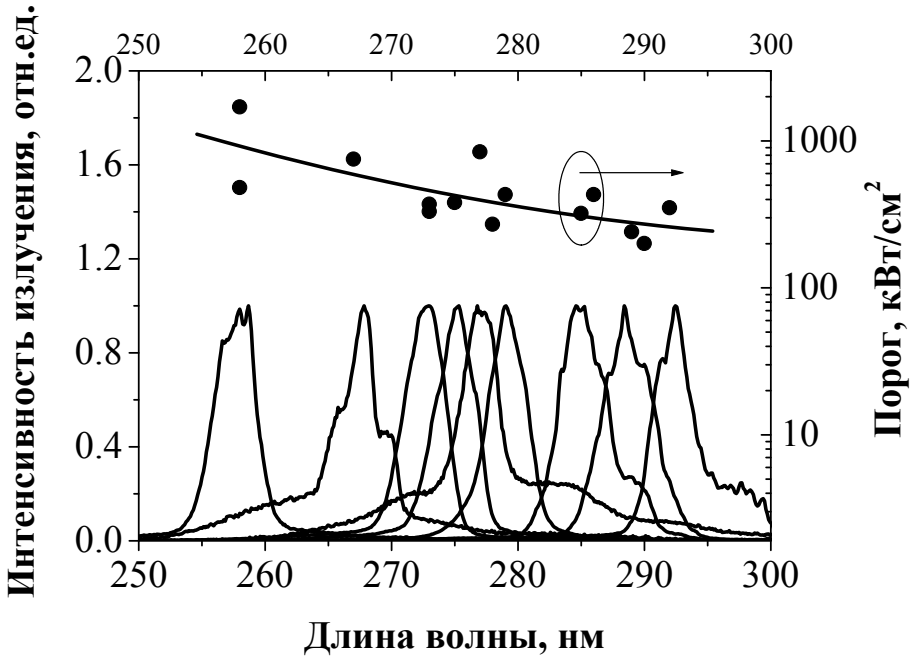


Рис. 1. Пороги и спектры стимулированного излучения AlGaN-гетероструктур.

[1] G. P. Yablonskii, A. L. Gurskii, E. V. Lutsenko, I. P. Marko, B. Schineller, A. Guttzeit, O. Schoen, M. Heuken, K. Heime, R. Beccard, D. Schmitz, H. Juergensen. J.Electr.Materials. **27**, 222 (1998).

[2] G. P. Yablonskii, E. V. Lutsenko, V. N Pavlovskii, I. P. Marko, A. L. Gurskii, V. Z. Zubialevich, A. V. Mudryi, O. Schoen, H. Protzman, M. Luenenburger, B. Schineller, M. Heuken, H. Kalish, K. Heime. Appl. Phys. Lett. **79,** 1953 (2001).

[3] G. P. Yablonskii, E. V. Lutsenko, V. N. Pavlovskii, V. Z. Zubialevich, A. L. Gurskii, H. Kalisch, A. Szymakowskii, R. A. Jansen, A. Alam, Y. Dikme, B. Schineller, M. Heuken. Physica status solidi (a) **192,** 54 (2002).

[4] G. P. Yablonskii and M. Heuken. "Towards the First Silicon Laser". Trento, Italy, 21-26 Sept, 2002. Ed. L. Pavesi, S. Gaponenko, L. Dal Negro. Kluwer Academic Publishers, NATO Science Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry –**93**, 455 (2002).

[5] http://optics.org/articles/news/8/7/24/1.
http://compoundsemiconductor.net/articles/news/6/7/28/1
LaserFocusWord Vol. 38, No.9, p.11

[6] C. Mauder, B. Reuters, K. R. Wang, D. Fahle, A. Trampert, M. V. Rzheutskii, E. V. Lutsenko, G. P. Yablonskii, J. F. Woitok, M. M. Chou, M. Heuken, H. Kalisch, R. H. Jansen. Journal of Crystal Growth **315**, 246 (2011).

[7] V. N. Jmerik, A. M. Mizderov, A. A. Sitnikova, P. S. Kop'ev, S. V. Ivanov, E. V. Lutsenko, N. P. Tarasuk, N. V. Rzheutskii, G. P. Yablonskii. Appl. Phys. Lett. **96,** 141112 92010).

[8] I. V. Sedova, S. V. Gronin, S. V. Sorokin, A. A. Sitnikova, G. P. Yablonskii, A. Ayamani, D. L. Fedorov, P. S. Kop'ev, S. V. Ivanov. Appl. Phys. Lett. **98**, 171103 (2011).

[9] E. V. Lutsenko, A. G. Voinilovich, N. V. Rzheutskii, V. N. Pavlovskii, G. P. Yablonskii, S. V. Sorokin, S. V. Gronin, I. V. Sedova, S. V. Ivanov, M. Alanzi, A. Hamidalddin, A. Ayamani. Quantum Electronics **43**, 418 (2013).

$Cu_2ZnSnSe_4$ - ABSORBER FOR SUSTAINABLE THIN FILM PHOTOVOLTAICS

[1]Yakushev M.V., [2]Forbes I., [3]Krustok J., [1]Martin R.W., [4]Mudryi A.V.

[1]Department of Physics, SUPA, Strathclyde University, G4 0NG Glasgow, UK, e-mail: michael.yakushev@strath.ac.uk
[2]Northumbria Photovoltaics Applications Centre, Northumbria University, Ellison Building, Newcastle upon Tyne NE1 8ST, UK
[3]Tallinn University Technology, Ehitajate tee 5, Tallinn 19086, Estonia
[4]Scientific-Practical Material Research Centre of the National Academy of Science of Belarus, P.Brovki 19, 220072 Minsk, Belarus, e-mail: mudryi@ifttp.bas-net.by

The scale of fabrication of $Cu(InGa)Se_2$-based solar cells, currently leading in terms of conversion efficiency amongst thin film photovoltaic (PV) devices, is limited by the high cost and low known reserves of indium and gallium. Therefore growing attention attracts the related semiconductor compound $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe). The crystalline structure of CZSSe is similar to chalcopyrite where In/Ga are substituted by either zinc (Zn) or tin (Sn). CZTSe can be *p*-type doped by intrinsic defects and has high absorption coefficient exceeding 10^4 cm^{-1} in the visible region [1]. The reported conversion efficiency record [2] exceeds 10% demonstrating its high potential for the large-scale production of thin-film solar cells.

In this report we demonstrate PL spectra revealing an exciton feature, a peak assigned to donor-acceptor pair (DAP) recombination followed by two phonon replicas providing an experimental value for the longitudinal optical (LO) phonon energy. The band gap energy at room temperature and for the first time at 4.2 K has been determined using optical transmission spectra.

Thin films of CZTSe were fabricated by selenisation (for 15 min at 530^{o}C in a mixture of argon and Se vapour) of precursors, deposited by magnetron sputtering of high-purity (5N) elemental targets of Cu, Zn and Sn on either Mo-coated or bare soda-lime glass substrates kept at room temperature.

The cross-section of a film, deposited on bare glass, shown in Fig.1(a), demonstrates a dense homogeneous film with an average thickness of 700 nm. A quantitative WDX elemental composition line-scan, shown in Fig.1(b), demonstrates good lateral homogeneity of the films. The ratios of the elements [Cu]/[Zn+Sn] = 1.05 ± 0.02, [Se]/[Cu+Zn+Sn] = 0.91 ± 0.01 and [Zn]/[Sn] = 0.94 ± 0.03, indicate a small excess of copper as well as a deficiency of zinc and selenium.

Fig 1(c) shows the XRD spectrum of the CZTSe film on Mo on a logarithmic scale to highlight possible low intensity peaks. The spectrum reveals distinct peaks of CZTSe, molybdenum and two low intensity peaks of $MoSe_2$ implying that the selenisation reaction has continued through the precursor layer reaching the molybdenum substrate.

The 169, 173 cm^{-1}, 196.6 and 234 cm^{-1} Raman modes in the room temperature spectra of the films on bare glass and Mo, shown in Fig. 1(d), have earlier been assigned to CZTSe [3]. Some spectra reveal the Cu_xSe mode at 261 cm^{-1} which can be found at a few small spots randomly distributed across the surface. Whereas the main part of the surface is free from secondary phases.

The 242 cm^{-1} Raman line, assigned to $MoSe_2$, has rather low intensity when measured at the top of a dense, homogeneous film. Its intensity increases significantly (not shown here) when the laser beam is focused closer to the Mo layer suggesting that the $MoSe_2$ phase is present mainly at the Mo/CZTSe interface. The formation of the $MoSe_2$ phase at the Mo/CZTSe interface has also been reported earlier after selenisation at 500^o C [4]. None of the other secondary phases reported in Ref. 3 can be seen in our Raman spectra.

To clarify the band gap value at 4.2 K optical absorption α(*hv*) has been calculated from optical transmission and reflection data using the approach reported in Ref.5. For direct allowed transitions the the absorption coefficient depends on photon energy as $\alpha = A(hv - E_g)^{1/2}/hv$, where *A* is a constant [6]. Fig. 1(e) shows a comparison of the $(\alpha hv)^2$ dependencies on *hv* at 4.2 K and room temperature. The optical band gap of E_g = (1.051 ± 0.002) eV, determined by extrapolating the linear part of $(\alpha hv)^2$ to the *hv* axis is greater than (1.01 ± 0.01) eV at room temperature.

Fig. 1(f) shows the dependence of the near band edge PL spectra on excitation intensity at 4.5 K. At 4.5 K the PL spectra are dominated by the three relatively narrow PL bands: the DAP at 0.989 eV and the two lower intensity bands DAP_{1LO} at 0.963 eV and DAP_{2LO} 0.932 eV. The spectral distances of 28 meV between these peaks are close to the LO phonon energy in the chalcopyrite $CuInSe_2$ suggesting that DAP_{1LO} and DAP_{2LO} can be assigned to phonon-assisted DAP recombination with a LO phonon energy of E_{LO} = 28 meV. A small blue shift at a rate of 2.9 meV/decade with increasing excitation power suggests that the peak originates from a donor-acceptor pair recombination. The PL intensity of the DAP band increases with increasing excitation power *P* as $I \sim P^{\gamma}$, where the power coefficient $\gamma \approx 0.63$ indicates that this band is due to defect related transitions. The EX feature appears in the PL spectra in Fig.1(g) at ~ 1.033 eV for higher excitation intensities does not shift on the energy scale with varying excitation power as it is shown in Fig.1(g) suggesting that this feature can be attributed to excitonic recombination.

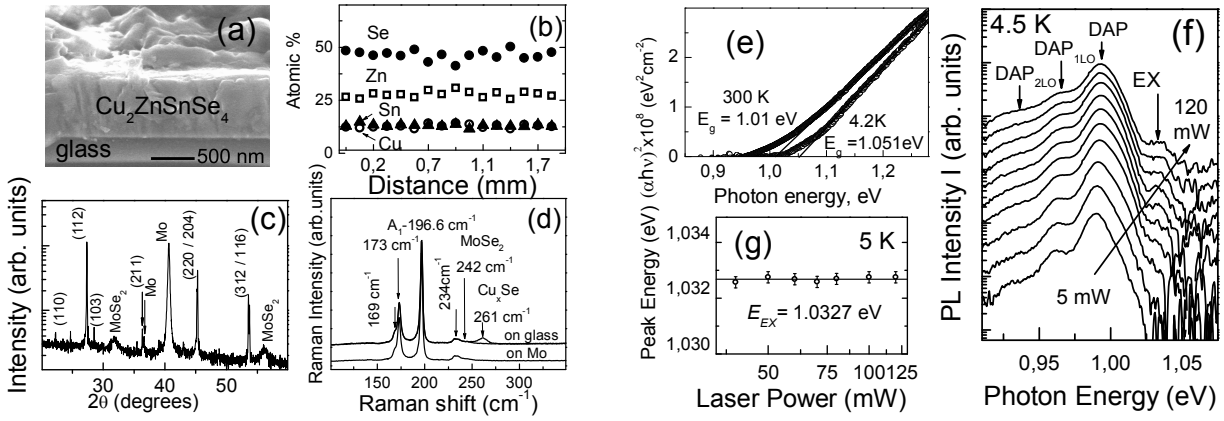


Fig. 1. Cross sectional SEM micrograph of a CZTSe film on glass(a), WDX linescan (b), XRD pattern of a CZTSe film on Mo (c), Raman spectra of the CZTSe thin films on glass and Mo (d), room temperature dependence of $(\alpha hv)^2$ on photon energy *hv* (e), evolution of the PL spectrum with increasing excitation power P (f), excitation power dependence of the EX peak at 5 K (g).

Excitonic emission has been reported by Hönes et al. [7] for the related chalcogenide compound Cu_2ZnSnS_4. However no excitonic luminescence has so far been reported in CZTSe due to difficulties of growth high structural quality material. The temperature increase from 5 to 60 K quenches, as it is shown in Fig.2(a), the intensity of all the PL bands and activates the depopulation of the defect energy levels as well as non-radiative recombination. The excitonic feature quenches at 13 K which makes it difficult to determine its activation energy. The width and the quenching character of this feature suggest that it can include several non-resolved free and bound excitons. That is why the spectral distance from E_g = 1.051 eV to the excitonic feature at 1.033 eV can not be taken as an estimate of the free exciton binding energy.

A close value of the low temperature band gap energy was recently determined from temperature dependence measurements of quantum efficiency spectra of CZTSe solar cells [8].

Arrhenius analysis was used to determine activation energies E_a of the recombination processes. The temperature quenching dependence of the integrated PL intensity of the DAP band is shown in Fig. 2(b). It shows two distinct regions: below and above 10 K. The best fit of the experimental data points has been achieved assuming three recombination channels [9].

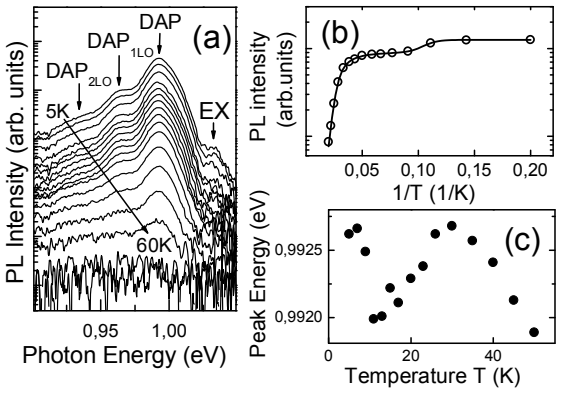


Fig.2. Temperature dependence of the PL spectra (a), temperature quenching of the integrated intensity of the DAP peak (○ experimental points, - fitted line) (b), dependence of the DAP peak spectral position on temperature (c).

The determined activation energies are E_{a1} = 13 ± 2 meV, E_{a2} = 27 ± 3 meV and E_{a3} = 7 ± 2 meV. These values are very close to those determined in the related compound Cu_2ZnSnS_4 in [7]. We propose a similar model of DAP recombination including two acceptor and one donor. The low temperature quenching is associated with a shallower acceptor with the energy level 13 meV above the valence band. The ionisation of this acceptor results in a lower energy shift of the DAP peak as shown in Fig.2(c). At temperatures increasing above 10 K the DAP peak is becoming narrower and gradually shifting to higher energy due to the ionisation of the donor with an energy level of 7 meV below the conduction band. The DAP recombination transforms into a free to bound recombination of an electron from the conduction band and a hole localised at the deeper acceptor with an energy level 27 meV above the valence band.

In conclusion, CZTSe thin films have been studied by WDX, XRD, Raman, OA and temperature resolved PL. The XRD and Raman spectra demonstrate high structural quality of the material. The band gap value, determined from optical absorption spectra at 4.2 K and room temperature, was found to be 1.051 and 1.01 eV, respectively. The temperature quenching analysis of the dominating DAP band suggests that it includes two acceptors at 13 and 27 meV above the valence band, and a donor at 7 meV below the conduction band. Two phonon replicas of the DAP band and an excitonic feature have been observed in the PL spectra. An experimental LO phonon energy of ~ 28 meV was determined.

Acknowledgements: This work was supported by the EPSRC, Materials in Engineering (4.5.01) and SUPERGEN programme "Photovoltaics for the 21st Century," BRFFR (F13IC-018), RFBR 11-03-00063 and Estonian Science Foundation Grant G-8282.

[1] K. Ito and T. Nakazawa, Jpn. J. Appl. Phys. 27, 2094 (1988).
[2] T. K. Todorov, K. B. Reuter, D. B. Mitzi, Advanced Materials 22, 1 (2010).
[3] M. Grossberg, J. Krustok, K. Timmo, M. Altosaar, Thin Solid Films 517, 2489 (2009).
[4] S. Ahn, , S. Jung, J. Gwak, A. Cho, K. Shin, K. Yoon, D. Park, H. Cheong, J. H. Yun, Appl. Phys. Lett. 97, 021905 (2010).
[5] A.V. Mudryi, V.F. Gremenok, I.A. Victorov, V.B. Zalesski, F.V. Kurdesov, V.I. Kovalevski, M. V. Yakushev, R.W. Martin, Thin Solid Films 431/432, 193 (2003).
[6] Pankove, J.I., *Optical Processes in Semiconductors*. 1975, Dover Publications
[7] K. Hönes, E. Zscherpel, J. Scragg, S. Siebentritt, Physica B 404, 4949 (2009).
[8] J. Krustok, R. Josepson, T. Raadik, M. Danilson, Physica B 405, 3186 (2010).
[9] J. Krustok, H. Collan, K. Hjelt, J.Appl. Phys. 81, 1442 (1997).

НОВАЯ ЖИЗНЬ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ: НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

Константинова Т.Е., Варюхин В.Н., Даниленко И.А., Глазунов Ф.И.

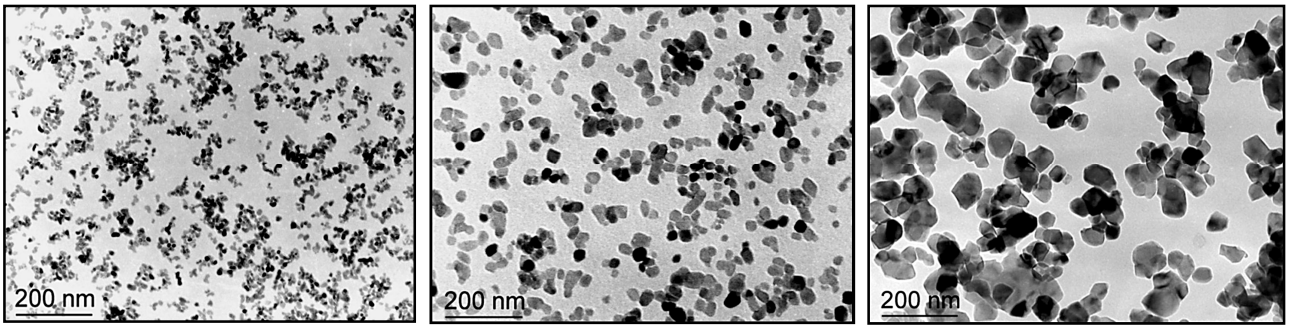
Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина
Национальной академии наук Украины
83114, г. Донецк-114, ул. Р.Люксембург 72, Украина

Проблема создания новых и совершенствования существующих материалов всегда была и остается сегодня главной проблемой научно-технического прогресса. Среди керамических материалов особо выделяется диоксид циркония. Этот материал уникален тем, что обладает удивительным сочетанием разнородных свойств. Диоксид циркония, имея высокую температуру плавления (2715^{o}C) и малый коэффициент термического расширения, является отличным огнеупорным материалом и теплоизолятором. Он обладает высокой прочностью и одновременно довольно высокой в сравнении с другими керамическими материалами трещиностойкостью, имеет колоссальную износостойкость и высокую стойкость к химическим воздействиям. Диоксид циркония является хорошим изолятором с диэлектрической проницаемостью около 20 ед., а выше 600^{o}C в нём возникает ионная проводимость. Он является оптически прозрачным с коэффициентом преломления 2.17-2.18, почти таким же, как у алмаза, имеет высокую стойкость к нейтронному потоку. И, наконец, этот материал признан лучшим по биосовместимости к живому организму.

С конца 60-х по 90-е годы этот материал интенсивно изучался и широко применялся в самых разнообразных областях, хотя многие его свойства в полной мере не реализовывались, а затем прогресс в изучении и использовании этого материала в значительной степени приостановился. Причиной этому был естественный процесс исчерпания возможностей улучшения свойств традиционными методами, что наблюдалось практически для всех материалов. А, кроме того, оказалось, что керамика состава ZrO_2-3 mol % Y_2O_3 , названная Р. Гарви [1] « керамической сталью», способная работать выше 2000^{o}C, растрескивается при 150-250^{o}C в атмосфере водяного пара. Это явление названо низкотемпературной деградацией или старением [2,3]. При более низких температурах процессы разрушения также могут идти, но более медленно. Опасность неожиданного разрушения во время эксплуатации, безусловно, стала ограничивать использование тетрагональной керамики на основе ZrO_2, особенно в ответственных технических деталях и, тем более, в медицине. Эра нанотехнологий, пришедшая в 21 веке и, соответственно понимание того, что переход элементов системы к наномасштабу может кардинально изменить свойства, стало стимулом для создания огромного количества разнообразных наноматериалов и, в частности, керамических нанопорошков очень различного состава и назначения. Вскоре стало понятным, что недостаточно просто получить наночастицы менее 100 нм, а очень важно изучить влияние размера частиц на свойства материала и внутри этого наномасштабного диапазона. А для этого необходимо иметь неагломерированные наночастицы, изменяющиеся по размеру с определенным шагом и узким распределением по размерам.

В Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина Национальной академии наук Украины разработана технология [4] получения оксидных нанопорошков с контролируемыми величинами размеров в диапазоне 7…40 нм, с заданным фазовым и химическим составом и, что очень важно мягкими легкоразрушающимися агломератами (рис. 1). На базе института создана первая в Украине пилотная линия по производству оксидных нанопорошков и разработке новых технологий.

Исследования нанопорошков диоксида циркония показывают, что размер частиц проявляет себя через состояние поверхности, а это, прежде всего доля поверхностных атомов с оборванными связями, которые определяют состояние поверхности наночастиц, в частности энергию Гиббса, дзета-потенциал, соотношение активных центров, структуру гидратной оболочки, заряд поверхностных ионов, уровень сегрегации ионов примеси и др. Состояние поверхности наночастиц существенно зависит от условий получения наночастиц и его характеризация является очевидной необходимостью для разработки методов управления свойствами наносистем. Результаты исследования обнаруживают, что размер наночастиц, и, соответственно, состояние поверхности, существенно влияет на самоорганизацию наночастиц, механизмы роста наночастиц при нагреве, процессы компактирования, спекания, сегрегации примесей, а также на степень развития деградации диоксидциркониевой керамики в гидротермальных условиях.



а б в

Рис. 1. Структура нанопорошков ZrO_2-3 mol % Y_2O_3, средний размер наночастиц: 10 (а), 18 (б) и 40 (в) нм. Просвечивающая электронная микроскопия.

В работе рассмотрены процессы роста наночастиц, которые радикально отличаются от механизмов роста частиц в коллоидных и твёрдых растворах. Предложены новые механизмы роста наночастиц, которые включают коллективную кристаллизацию наночастиц гидроксида, ориентированное присоединение и сшивание их по кислородно-вакансионому механизму [5].

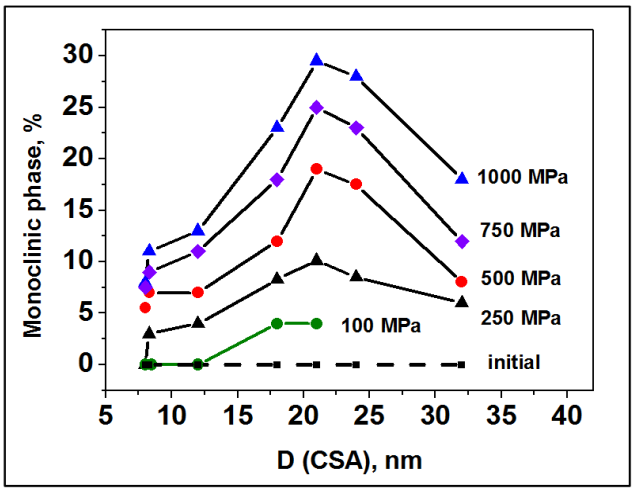


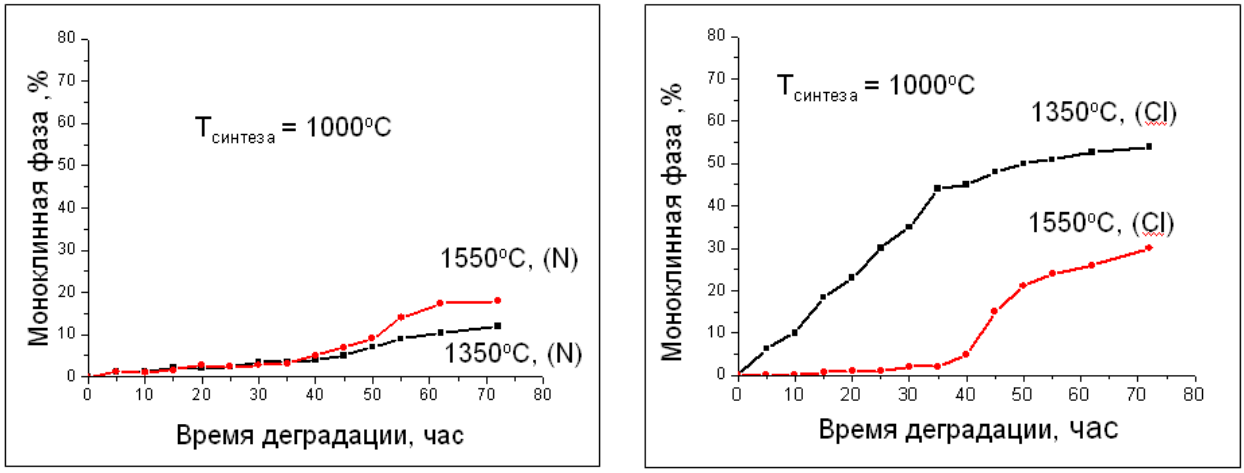
Рис. 2. Содержание моноклинной фазы в зависимости от среднего размера наночастиц при различных давлениях компактирования

Изучено поведение наночастиц в условиях гидростатического сжатия. Установлено, что при обработке давлением в системе наночастиц происходит мартенситное превращение тетрагональной фазы в моноклинную и доля моноклинной фазы имеет немонотонную зависимость от размера частиц и давления компактирования [6] (рис.2). Образование моноклинной фазы с объёмом, превышающим исходную тетрагональную на 4%, может способствовать деагломерации каркасных структур, однако при значительном её количестве возникает вероятность разрушения компакта.

Обнаружено, что отрицательное влияние даже небольшого количества примесей при уменьшении размера наночастиц становится катастрофическим при последующей их

обработке, например, при спекании, поскольку свойства наносистемы определяются главным образом их поверхностью. Использование в качестве прекурсора оксихлорида циркония сопровождается образованием хлорсодержащих соединений на поверхности наночастиц, что требует специального выбора режимов компактирования и спекания. В то же время использование оксинитрата циркония не даёт никаких негативных эффектов, поскольку азотосодержащие примеси разлагаются и испаряются при температурах менее 400°C.

Обнаружено, что керамика, полученная на основе нанопорошков ZrO_2-3 mol % Y_2O_3, имеет очень высокую стойкость к деградации в гидротермальных условиях, что обусловлено предотвращением сегрегации иттрия на границах зёрен за счет уменьшения температуры спекания нанопорошков. Однако при использовании в качестве прекурсора оксихлорида циркония керамика противостоит деградации гораздо хуже (рис. 3).



а б

Рис. 3. Степень деградации керамики на основе нанопорошков, полученных из оксинитрата (а) и оксихлорида (б) циркония при различных температурах спекания.

Учитывая обнаруженные особенности поведения нанопорошковых систем, разработаны технологии получения керамики из нанопорошков и получены многочисленные экспериментальные образцы износостойких изделий для металлургии, машиностроения, угольной промышленности с эффектом увеличения их срока службы в 30-50 раз. Показаны широкие возможности использования нанопорошков и керамики на основе диоксида циркония в медицине.

[1] Garvie, R.C.; Hannink, R.H.; Pascoe, R.T. Nature 1975, 258, 703–704.
[2] Vanni Lughi, Valter Sergo. Dental materials 26 (2010) 807–820
[3] Chevalier J, Gremillard L, Virkar A, Clarke D. J Am Ceram Soc 2009;92:1901–20.
[4] Т.Е.Константинова, И.А.Даниленко, В.В.Токий, Г.К.Волкова, В.А.Глазунова, Н.В.Токий, Н.П.Пилипенко, А.С.Дорошкевич, И.К.Носолев. Наносистемы, наноматеріали, нанотехнології 2 (2), 609 (2004)
[5] Konstantinova, Tetyana; Danilenko, Igor; Glazunova, Valentina; Volkova, Galina; Gorban, Oksana. Journal of Nanoparticle Research vol. 13 issue 9 September 2011. p. 4015 – 4023
[6] Igor Danilenko, Tetyana Konstantinova, Galina Volkova, Valentina Glazunova. Phase Transitions. DOI:10.1080/01411594.2012.749988

ВАКАНСИОННО-КИСЛОРОДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

[1]Мурин Л.И., [1]Ластовский С.Б., [2]Markevich V.P.

[1]ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению"»
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, e-mail murin@ifttp/bas-net/by
[2]The University of Manchester, Manchester M13 9PL, UK

Базовым материалом современной микроэлектроники и фотовольтаики является кремний (на его основе выпускается более 90% всех полупроводниковых приборов и солнечных элементов) и по прогнозам он останется таковым в течение ближайших лет. Наиболее важной технологической примесью в кремнии, помимо основных легирующих, является кислород [1, 2]. Он присутствует в высоких концентрациях (~10^{18} $см^{-3}$) как в исходных кристаллах Si, полученных методом Чохральского (CzSi), так и эффективно вводится на различных высокотемпературных технологических операциях (окисление, диффузия и т. д.). Являясь электрически неактивной примесью, кислород тем не менее способен оказывать существенное влияние на характеристики материала. Уже длительное время преципитация кислорода используется для внутреннего геттерирования быстро диффундирующих металлических примесей (меди, железа и др.). Кроме того, присутствие кислорода приводит к улучшению механических свойств (упрочнению) кремниевых пластин и снижению их коробления, что особенно важно на современном этапе, когда имеет место переход к производству СБИС на пластинах большого диаметра (300–400 мм).

Особую роль примесные атомы кислорода играют в процессах радиационного дефектообразования в Si. Кислород в кремнии является одной из наиболее эффективных ловушек для подвижных моновакансий, дивакансий и тривакансий [3-11]. Комплекс вакансия-кислород (VO), называемый также *A*-центром, был первым радиационным дефектом, идентифицированным в облученных кристаллах Si [3]. К настоящему времени его свойства достаточно хорошо изучены. Дефект вносит в запрещенную зону акцепторный уровень у E_C – 0.17 эВ и может наблюдаться в спектрах ИК поглощения как в нейтральном (полоса поглощения у 836 $см^{-1}$), так и в отрицательно заряженном (полоса поглощения у 885 $см^{-1}$) состояниях. Отжигается *A*-центр в области температур 300-400 °С. При этом одновременно могут иметь место два процесса: диссоциация комплекса и его миграция как целого на стоки. В кристаллах Cz-Si такими стоками преимущественно являются междоузельные атомы кислорода (O_i), и в результате взаимодействия VO с O_i формируется новый комплекс вакансия – два атома кислорода (VO_2), которому соответствует полоса поглощения у 895 $см^{-1}$ [4]. При диссоциации А-центра происходит преимущественно повторный (многократный) захват вакансий атомами O_i и/или их взаимодействие с другими дефектами, в том числе с димерами кислорода (O_{2i}) [12]. В последнем случае также возможно формирование комплекса VO_2 согласно реакции $V + O_{2i} \Rightarrow VO_2$.

Согласно структурной модели VO_2 [4] в данном комплексе два атома кислорода насыщают все четыре оборванные связи вакансии. При этом атомы кислорода занимают эквивалентные положения, и каждый из них связан с двумя атомами кремния. Длительное время считалось, что данный дефект не проявляет электрической активности. Только сравнительно недавно [7, 8] было обнаружено, что в действительности комплекс VO_2 является бистабильным и существует другая, метастабильная, конфигурация этого центра – VO_2*, в которой один атом кислорода находится в вакансии, а второй атом занимает междоузельное положение на центре ближайшей Si-Si связи. Полная энергия дефекта для

такой конфигурации только на 0.25 эВ превышает энергию основного состояния комплекса VO_2 (рис. 1) и при высоких температурах заметная часть комплексов может находиться в состоянии VO_2*. В отличие от основного электрически неактивного состояния комплекс VO_2* является акцептором с уровнем, расположенным у E_C – 0,05 эВ. Полосы поглощения у 928 и 1004 $см^{-1}$ соответствуют нейтральному состоянию дефекта, а полосы у 967 и 1023 $см^{-1}$ – отрицательно заряженному состоянию [8].

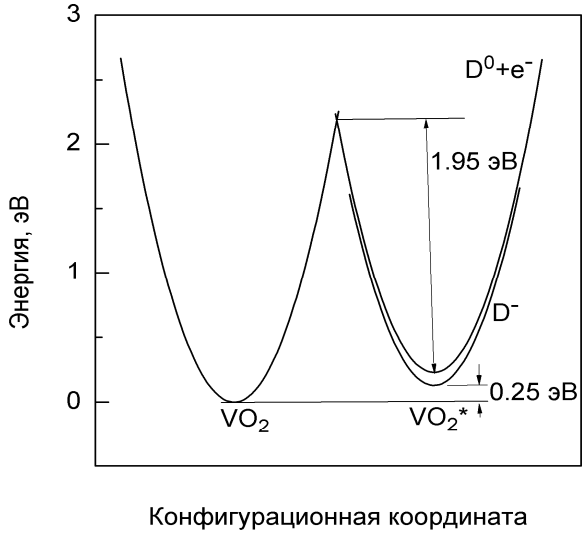


Рис. 1. Координатно-конфигурационная диаграмма комплекса вакансия - два атома кислорода в кремнии.

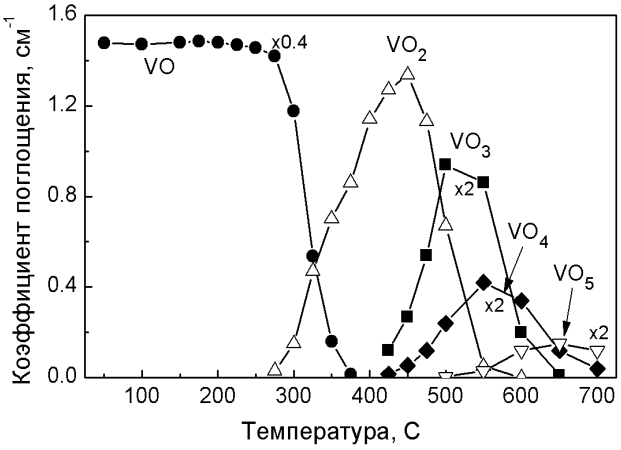


Рис. 2. Изменение амплитуды полос поглощения у 836, 895, 976, 991 и 1056 $см^{-1}$, обусловленных VO_m комплексами, в процессе 30-минутного изохронного отжига образца n-CzSi, облученного быстрыми электронами (E = 10 МэВ) при комнатной температуре флюенсом $F = 4\times10^{18}$ $см^{-2}$.

В области температур 400-450 ºС комплексы VO_2 становятся подвижными и в результате их взаимодействия с примесными атомами кислорода и с кислородными димерами формируются нанокластеры VO_3 и VO_4 (рис. 2). Нанокластеры VO_3 обуславливают появление полос поглощения у 910, 976 и 1005 cm^{-1}, а нанокластерам VO_4 соответствуют полосы поглощения у 991 и 1014 $см^{-1}$ [6]. Центры VO_4 наиболее эффективно формируются в кристаллах CzSi, предварительно обогащенных кислородными димерами путем высокотемпературного облучения [6].

С повышением температуры (либо длительности) отжига имеет место формирование нанокластеров VO_5 и VO_6. Эти центры образуются уже в результате диффузии междоузельных атомов кислорода и их последующего взаимодействия с VO_3 и VO_4. Формирование нанокластеров VO_5 и VO_6 приводит к появлению целого ряда полос в

интервале волновых чисел 990-1110 $см^{-1}$, наиболее интенсивными из которых являются полосы у 1040, 1056 и 1108 $см^{-1}$ [6]. Нанокластеры VO_5 и VO_6 вероятнее всего являются центрами зарождения кислородных преципитатов. Повышение температуры отжига до 750-800 ºС приводит к удалению полос, соответствующих этим центрам, и к ускоренной преципитации кислорода.

Помимо комплексов VO_m (m = 2-6) в процессе отжига облученных кристаллов кремния имеет место формирование и вакансионно-кислородных центров V_nO_m ($n \geq 2$, $m \geq 1$). Наиболее изученными из них являются комплексы V_2O и V_3O[5, 9-11] . Комплексы V_2O, которым соответствует полоса поглощения у 833,4 $см^{-1}$, образуются как в процессе облучения при комнатной температуре в результате последовательного захвата вакансий кислородом, $V + O_i \Rightarrow VO$, $V + VO \Rightarrow V_2O$, так и в процессе последующего отжига в области температур 225-275 ºС, когда дивакансии, созданные облучением как первичные дефекты, становятся подвижными и в процессе миграции по решетке Si взаимодействуют с атомами кислорода: $V_2 + O_i \Rightarrow V_2O$ [10]. Комплексы V_2O являются электрически активными центрами. Их донорные уровни расположены у $E_V + 0,09$ и $E_V + 0,24$ эВ, а акцепторные у $E_C - 0,24$ и $E_C - 0,47$ эВ [5, 11]. Отжигаются данные центры при T ~ 350 ºС.

Комплексы V_3O формируются и отжигаются в той же области температур, что и центры V_2O, поскольку тривакансии в кремнии обладают практически такой же миграционной способностью как и дивакансии. Этим комплексам соответствует полоса поглощения у 842,4 $см^{-1}$ [10]. Донорные уровни V_3O расположены у $E_V + 0,12$ и $E_V + 0,23$ эВ, а акцепторные у $E_c - 0,34$ и $E_c - 0,455$ эВ [9, 11].

В докладе будет приведен также краткий обзор данных, полученных в последние годы, о взаимодействии как собственных междоузельных атомов кремния, так и междоузельных атомов бора и углерода с кислородом.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского Фонда фундаментальных исследований (проект Ф12МС-009).

[1] *Oxygen in Silicon*, ed. by F. Shimura [Semiconductors and Semimetals (Academic, London, 1994) v. 42]. 679 p.
[2] В.М. Бабич, Н.И. Блецкан, Е.Ф. Венгер. Кислород в монокристаллах кремния. Интерпрес ЛТД, Киев. (1997). 240 с.
[3] G.D. Watkins, J.W. Corbett. Phys. Rev. **121**, 1001 (1961).
[4] J.W. Corbett, G.D. Watkins, R.S. McDonald. Phys. Rev. **135**, 1381 (1964).
[5] V.P. Markevich, A.R. Peaker, S.B. Lastovskii, L.I. Murin, J.L. Lindstrom. J. Phys.: Condensed Matter. **15**, S2779 (2003).
[6] L.I. Murin, J.L. Lindström, B.G. Svensson., V.P. Markevich., C.A. Londos. Solid State Phenomena **108-109**, 267 (2005).
[7] L.I. Murin, J.L. Lindström, V.P. Markevich, I.F. Medvedeva, V.J.B.Torres, J. Coutinho, R. Jones, P.R. Briddon. Solid State Phenomena **108-109**, 223 (2005).
[8] Л.И. Мурин, В.П. Маркевич, И.Ф. Медведева, L. Dobaczewski. ФТП, **40**, 1316 (2006).
[9] V.P. Markevich, A.R. Peaker, S.B. Lastovskii, L.I. Murin, J. Coutinho, V.J.B. Torres, P.R. Briddon, L. Dobaczewski, E.V. Monakhov, B.G. Svensson. Phys. Rev. B**80**, 235207 (2009).
[10] L.I. Murin, B.G. Svensson, J.L. Lindström, V.P. Markevich, C.A Londos. Physica B: Condensed Matter. **404**, 4568 (2009).
[11] V.P. Markevich, A.R. Peaker, B. Hamilton, S.B. Lastovskii, L.I. Murin, J. Coutinho, V.J.B. Torres, L. Dobaczewski, B.G. Svensson. Phys. Status Solidi A**208**, 568 (2011).
[12] L.I. Murin, T. Hallberg, V.P. Markevich, J.L. Lindstrom. Phys. Rev. Lett. 7**3**, 93 (1998).

SILICON NANOWIRES: A KEY COMPONENT IN NEW GENERATION OF NOVEL DEVICES

Sivakov V.

Institute of Photonic Technology,
Albert Einstein Str. 9, D-07745 Jena, Germany, e-mail: vladimir.sivakov@ipht-jena.de

Nanowire structures possess unique - engineered-at-will - properties which make them a promising class of materials for novel technological applications ranging from nanoelectronics to energy harvesting systems. Recent work on silicon nanowires (SiNWs) has sparked great interest in the photonic community as they exhibit enhanced optical, electrical and thermal characteristics [1-3].

Two different growth modes will be explored with regards to the fabrication of the SiNWs: VLS growth [4] and wet chemical etching [5]. SiNWs usually synthesized by the vapor-liquid-solid growth mechanism are meant that grow from the gas phase by supplying Si vapor (PVD methods such as MBE or EBE) or Si containing gases such as silane (CVD) and catalyzing the one dimensionality of the growing nanostructure by a metal nanocatalyst droplet e.g. from gold that determines the diameter of the growing wire. When the growth is carried out on an oxide free Si wafer, the SiNWs can grow epitaxially, when growing on glass the SiNWs grow random in all sorts of different directions while keeping certain preferred growth directions as presented in Fig. 1.

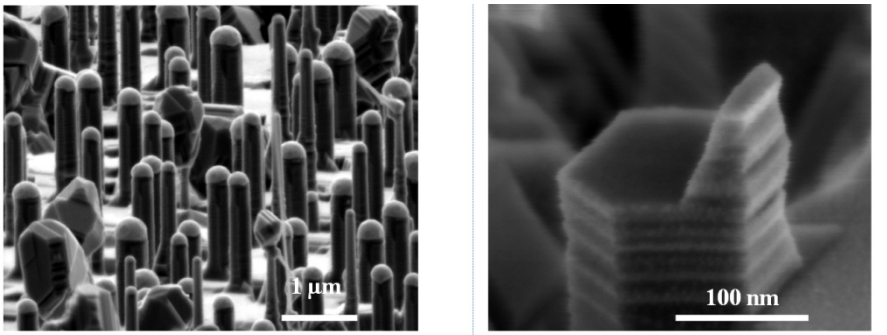


Figure 1 - SEM micrographs of Si NWs grown on Si(111) by PVD: (a) 60 min; (b) HRSEM micrograph of SiNW cross section

The challenge with the VLS method is multifold, e.g. it is challenging to form high crystalline quality SiNWs with a predefined doping level or even with sharp axial p-n junctions. In direct comparison, the growth of sharp pn-junctions in alternating 2D layers with well-defined doping levels is easily to be obtained following completely understood processes. In a subsequent step, the formation of highly parallel SiNWs with desired lengths, at diameters of the order of few ten nanometers up to a few hundred nanometers could easily be obtained by an aqueous electroless chemical etching of single crystalline silicon wafers. For these etched SiNWs some of the aforementioned challenges of VLS growth do not occur, e.g. sharp doping profiles of choice can be realized in the initial wafer material e.g. by epitaxial 2D layer deposition of doped homo-epitaxial Si layers, the SiNW diameters and etching depth can be defined by the variation of etching time and/or etching solution.

Silicon nanowire (SiNW) ensembles with different architectures have been realized using wet chemical etching of bulk silicon wafers as shown in Fig. 2.

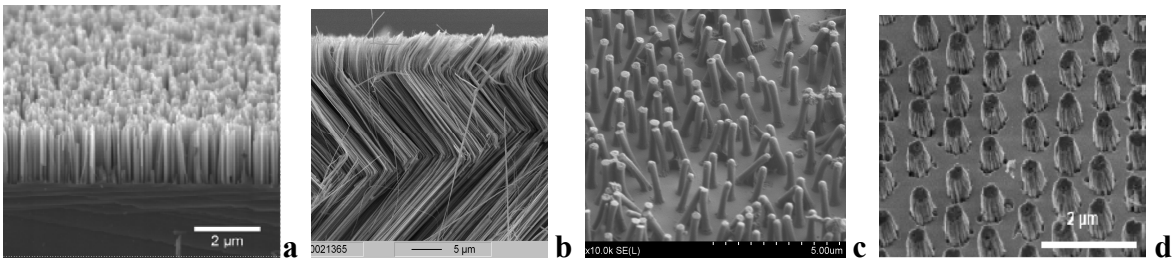


Figure 2 - SEM micrographs of SiNWs etched from (a) c-Si(100); (b) c-Si(111); (c) with 100 nm polystyrene spheres on Si(100); (d) with 500 nm polystyrene spheres on Si(100)

SiNWs built by WCE were investigated by PL measurements. Strong visible (red-orange) room temperature photoluminescence has been observed [6] in wet chemically etched heavily and lowly doped SiNWs as shown in Fig. 3. In this paper the possible origins of PL of the SiNW and PL dependence on the WCE kinetic's (concentration, time, temperature, irradiation) are investigated and will be discussed in details. The strong absorption, less reflection and RT PL of the SiNW ensembles strongly suggest that such material has a real potential to be applied in the fields of optoelectronics, photonics, sensorics and photovoltaics.

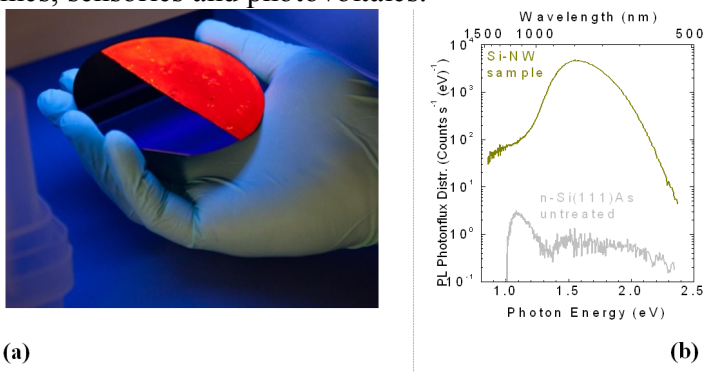


Figure 3 - Room temperature light emission in SiNWs: (a) digital images of treated and untreated Si(100) wafer's irradiated with UV-lamp; (b) PL spectrum obtained with irradiation at a wavelength of 488 nm for treated and untreated heavy doped silicon wafer

The possible application of such nanostructures in the cancer therapy, unique elastic, super antiseptic Ag/SiNWs properties and explosion properties were suggested and will be discussed in details. Last year in frame of German-Russian cooperation in-vitro experiments with chemical "Black Silicon" were carried out with CF2Th (dog thymus) cells infected with green fluorescent protein (GFP) gene. The red PL of SiNWs is visible in nearest vicinity of both cell's membranes and nuclei [7]. This fact indicates that SiNWs could penetrate into the cells via an endocytosis mechanism. Therefore, SiNWs can be used as luminescent labels for living cells.

Creation of one-dimensional nanostructures has opened up a new area for device applications in electronics, optoelectronics, thermoelectronics, photocatalysis, photovoltaics, sensor, and bio-imaging [8, 9]. For all device concepts based on SiNWs, the crystal structure, geometry (alignment of SiNW with respect to the substrate), interfacial properties between the SiNW and the substrate as well as the Si core and the SiO_2 shell of the SiNW (shell can either be native or thermally grown oxide), dopant concentrations and impurity levels are of key importance for functioning of the devices. The antireflective properties of SiNWs, extremely high absorption and broader band gap structure can be the keys for the next generation solar cells based on silicon nanowires.

Our society is strongly relying on oil for primary energy consumption. However, among various sources of energy, sunlight is the most abundant and cleanest natural energy resource. In

principle, photovoltaic hold a great promise to exploit the sunlight to generate clean energy to accommodate the ever-increasing energy demands. Photovoltaic is the field of technology and research related to the application of solar cells for energy generation by converting solar energy directly into electricity. Electrical production with solar cells is continuously increasing. About 90% of solar photovoltaic modules are silicon-based, but in recent years increased demand for silicon solar cells has inflated the price of solar-grade silicon. The grid parity of electricity produced by solar cells is close to 1 USD/Watt assuming a 20-year lifetime of the cells, but the price is currently four times higher. One obvious way to lower the cost is to reduce the amount of silicon in the cells. By using thin-film technology, the thickness of the silicon can be reduced from 200–300 μm to 0.2–5 μm. Another way to cut down production cost is to use low-grade Si instead of ultra-pure Si currently being used. However, this lower-grade material is less efficient. It is presumed that the grid parity of solar cells will be reached by using thin-film technology or a new design that is most-likely based on nanotechnology.

The first concept of the solar cell is based on the semiconductor-insulator-semiconductor (SIS) layer sequence produced by ALD. A thin tunneling oxide (high k material) with a thickness of few Å and a TCO (Al:ZnO) around WCE SiNWs have been realized in ALD prozess. The first prototype reached an open-circuit voltage of 500 mV, a short-circuit current density of 35 mA/cm2 and efficiencies over 9%. The charge carrier separation was studied by electron beam induced current (EBIC). The influence of the thickness, chemical nature of the tunneling oxide and back, front contact's structure and stability will be discussed in details.

The second concept based on SiNWs is a hybrid organic/inorganic solar cell performed by two different approaches: (i) chemical vapor deposition chamber or (ii) electroless wet-chemical etching procedure. As-grown SiNWs are single crystalline and have a smooth (CVD SiNWs) or rough (wet chemical etching) surface covered with a thin oxide layer. Significant light absorption (over 90% in 200-2000 nm) was observed in the silicon nanostructures. In a further step the huge SiNW surface was functionalized into a charge separation interface for solar cells by the deposition of conductive polymers (PEDOT:PSS) upon them. The Al:ZnO TCO as a contact to the polymer coated SiNWs was realized by applying ALD which allowed us to cover SiNWs with precise uniformed Al:ZnO thin layer. The effect of the SiNWs surface alkalization will be discussed in details. The first prototype reached an efficiency over 5%.

The third concept of the solar cell is based on the radial p-n junction produced by CVD, Wet chemical etching and ALD. The first prototype reached an efficiency over 3%. To visualize the charge carrier separation electron beam induced current (EBIC) was applied. The detailed microstructure and optoelectronic properties of the solar cell concepts will be presented and discussed in details.

[1] Y. Cui, L.J. Lauhon et al. Appl. Phys. Lett., **78**, 2214 (2001).
[2] V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele, Nano Letters, **5**, 931 (2005).
[3] V.A. Sivakov, G. Andrä et al. Nano Lett., **9**, 1549. 2009
[4] R.S. Wagner, W.C. Ellis, Appl. Phys. Lett. **4**, 89 1964.
[5] V.A. Sivakov, G. Brönstrup et. al. J. Phys.Chem.C **114**, 3798 (2010).
[6] V.A. Sivakov, F.Voigt et al. Phys. Rev. B **82**, 125446 (2010).
[7] V.A. Sivakov, S.H. Christiansen, Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics **7(6)**, 583 (2012).
[8] V.A. Sivakov, F. Voigt, Intech; "Nanowires – Fundamental Research", ISBN 978-953-307-327-9; ed. Abbass Hashim; Chapter 3; P. 45-80 (2011).
[9] B. Hoffmann, V. A. Sivakov, S.W. Schmitt, M.Y. Bashouti, M. Latzel, J. Dluhoš, J. Jiruse, S.H. Christiansen, Nanowires - Recent Advances, Prof. Xihong Peng (Ed.), ISBN: 978-953-51-0898-6, InTech, Chapter 10 (2012).

COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE: AB INITIO STUDY OF DIFFUSION PROCESSES IN CRYSTALS, CRYSTALS OF SOLID SOLUTIONS AND NANOSTRUCTURES

Gusakov V.E.

Scientific-Practical Materials Research Center of NAS, P. Brovki 19, 220072 Minsk, Belarus,
Email: gusakov@ifttp.bas-net.by

Development of theoretical methods of calculating the diffusion coefficient of atoms in crystals is of great interest not only from fundamental, but also from practical point of view. The reason is that the atomic diffusion in materials occurs very often under extreme conditions (very high temperatures, fields of stress, fields of radiation etc.). In some instances we are interested in the diffusion coefficient of an atom or defect in complex materials (solid solutions, nanostructured materials or nanostructures, two-dimensional materials) or interested in the diffusion coefficient of complex defects (involves many atoms). For all the above cases, experimental evaluation of the diffusion coefficient is very complicated and theoretical evaluation is a preferred or the only possible. Such calculations highlight basic problems of solid-state defect physics. However, till now there are ambiguous questions relating to the evaluation of microscopic mechanism of diffusion in crystals, whenever migration of an impurity atom involves the braking and forming of covalent bonds. For example, in studying the oxygen dimmer in silicon, in [1] has been called into question the applicability of the used density functional theory (DFT) approximations to calculate the properties (the diffusion and electrical activity) of the oxygen dimer in silicon crystals.
Herein the results of first principal analysis of the diffusion coefficient are presented. This talk will discuss (a) ab initio calculation of the prefactor and activation barrier of the diffusion coefficient; (c) the effect on the diffusion coefficient such factors as the disordering of the crystal (diffusion in solid solutions), the increase in the number of atoms of a diffusing defect (diffusion of the complex defects) and diffusion of defects in confined geometries (diffusion in nanostructures).

Computational Methods

The structure of the defects is calculated in the framework of two models – the crystal cluster and the supercell models. The crystal cluster was built from the lattice site and included 59 Si atoms (for more expensive ab initio calculation) and about 200 Si atoms in all other cases. H atoms saturated all Si broken bonds of the cluster. The supercell with periodic boundary conditions contains 64 (in some cases 216) Si atoms. The total-energy calculations are performed using the density-functional theory (DFT). For the cluster model, DFT calculations are performed without the use of pseudopotential approximation and STO 3-21G and 6-31G basis sets are used. The exchange-correlation energy was calculated in the B3LYP approximation.

The general expression of the diffusion coefficient was used in the form obtained from the random-walk theory

$$D = \frac{d^2 N_{et}}{2\,\mathrm{dim}}\Gamma \qquad (1)$$

where d is the diffusion jump distance, N_{et} is the number of the equivalent trajectories leaving the starting point, dim is the dimension of space, Γ is the average frequency of jumps on the distance d. In the case of a system consisting of N atoms, using the reaction-rate theory, the value of Γ may be written in the following form

$$\Gamma = \frac{1}{2\pi} \frac{\prod_{i=0}^{N} \lambda_i^{(o)}}{\prod_{i=1}^{N} \lambda_i^{(b)}} \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{k_B T} \right), \tag{2}$$

where ΔE_a is the adiabatic potential energy difference between the saddle point and the stable one, $\lambda_i^{2(o,b)}$ are the eigenvalues of the matrix (with respect to mass-weighted internal coordinates) $K_{ij} = \partial^2 U_{eff} / \partial f_i \partial f_j$, $U_{eff}(f_1 \ldots, f_m)$ denotes the potential function as a function of the internal degrees of freedom. The indices (b) and (o) indicate that the corresponding quantities are evaluated at the saddle point and local minimum, respectively.

Diffusion of Point Defects in Crystal

Based on the procedure described above, the diffusion coefficient of O_i in Si and Ge, vacancy and H_2 in Si, the pressure dependence of the diffusion coefficient of interstitial oxygen in Si have been calculated (see Table 1). In all instances, the calculated and experimental results are in a good agreement.

Table 1 Calculated and experimental diffusion coefficients

Defects	Calculated		Experimental [2-5]	
	D_0 [sm^2s^{-1}]	ΔE_a [eV]	D_0 [sm^2s^{-1}]	ΔE_a [eV]
O_i in Si	0.28	2.59	0.13	2.53
O_i in Ge	0.39	2.05	0.4	2.076
Vacancy in Si Z=0; Z=+2	 $1.1 \cdot 10^{-3}$ $8.4 \cdot 10^{-5}$	 0.45 0.27	 $1.2 \cdot 10^{-3}$ $6.5 \cdot 10^{-5}$	 0.43 0.32
H_2 in Si	$7.4\ 10^{-4}$	0.79 – 0.83	$2.6 \cdot 10^{-4}$	0.78

Diffusion of Complex Defect in Crystal: Oxygen Dimer

The structure of the dimer has been analyzed by the total energy calculation and by calculating IR active normal modes of the dimer and comparison with experimental results. The calculation has shown, that as in the cluster as well as in the supercell model, Si-[O-Si-O]-Si staggered configuration is the most stable configuration for Z = 0 charge state. The Si-[O-Si-Si-O]-Si skewed configuration may be considered as a precursor of the Si-[O-Si-O]-Si oxygen dimer. The ring configuration of the oxygen dimer is unstable for Z = 0 and Z = +1 charge states and always transforms into Si-[O-Si-O]-Si configuration. Analyzing the total energy of the supercell at the saddle point, the activation barrier and prefactor for the diffusion coefficient of oxygen dimer was calculated D_0 = (0.01 - 0.03) sm^2s^{1}. The calculated diffusion coefficient of oxygen dimer at T = 753 K equals $D_{theor} = 1 \cdot 10^{-15}$ sm^2s^{-1} and is in a good agreement with the experimental estimates made in [15] D_{exp}(753 K) = (2-9) 10^{-15} sm^2s^{1}. The oxygen dimer prefactor (D_0) essentially less than the prefactor of interstitial oxygen (Table 2). In this instance, lowering symmetry leads to the decreasing of the number of equivalent paths in the crystal lattice for the diffusion of a complex defect - the oxygen dimer. It should be mentioned, that when the oxygen atom passes of the saddle point of the total energy, the second oxygen atom and an adjacent silicon atom passes the saddle

Table 2 - Calculated microscopic parameters of the coefficient of diffusion of an interstitial oxygen atom and the oxygen dimer in the silicon crystal

Parameters	dim	N_{et}	$<r^2>^{1/2}$, Å	ΔE_a, eV	Γ, s^{-1}	D_0, sm^2c^{-1}
Oxygen dimer	3	1/2	1	2.05	$2.7\ 10^{15}$	0.023
Interstitial oxygen atom	3	6	1.3	2.59	$1.95\ 10^{15}$	0.33

point of the total energy also. This clearly demonstrates cooperative nature of the diffusion process of a complex defect. The group of atoms simultaneously passing a saddle point of the total energy can be regarded as a *quasiparticle of diffusion process* in crystals.

Diffusion in Complex Materials: Interstitial Oxygen in $Si_{1-x}Ge_x$ solid solutions

For $Si_{1-x}Ge_x$ solid solutions, two limiting cases of low and higher Ge content have been considered. For crystals with low-Ge content, most of diffusion trajectories of oxygen atoms do not pass through the first or second coordination spheres built around Ge atom. In the investigated concentration range (x<0.1) the calculated variation ΔE_a can be described by the following expression

$$\Delta E_a(a(x))/\Delta E_a(a(0)) = \gamma \cdot a(x) - 3.717, \quad (3)$$

where γ = 0.87 Å^{-1}. Hence, in $Si_{1-x}Ge_x$ crystals with low-Ge content (x), effective increase in the lattice constant (with increase in the Ge content) will lead to a higher activation barrier ΔE_a and, as consequence, to the exponential decrease in the coefficient of diffusion of interstitial oxygen. For crystals with higher-Ge content, most of the diffusion trajectories may pass in the immediate vicinity of germanium atoms. Based on the percolation theory the expression for the relative diffusion coefficient of interstitial oxygen atoms in the $Si_{1-x}Ge_x$ crystal as a function of the relative concentration of germanium *x* (x<<1) was obtained

$$\frac{D(x)}{D(0)} = (X_c - x)^{\beta} \cdot \bar{X_c}^{\beta} + \frac{x}{6X_c}, \quad (4)$$

where X_c, β are the the percolation threshold and the critical index of percolation theory.

It is shown that a significant decrease in the diffusion coefficient of interstitial oxygen atoms in $Si_{1-x}Ge_x$ (x <0.5) is caused not only by a variation of the activation barrier but also by decrease in the prefactor associated with removal of the degeneracy of the number of equivalent diffusion paths. The calculation results describe well the experimentally observed variations of the relative diffusion coefficient of interstitial oxygen atoms and decrease in the formation rate of oxygen thermal donors in $Si_{1-x}Ge_x$ alloys.

Diffusion in nanosructures

In a sense, the process of diffusion in Si nanotubes (SiNT) and Si nanowires (SiNW) can be considered as limiting cases of diffusion in the bulk and on the surface of the Si nanocrystals.

A singlewalled nanotube ($SWSi_6NT$) with 12 basic planes was investigated. The calculation has revealed that for the position of oxygen atom in the SiNT there are two equilibrium conformations. The first conformation (I) corresponds to the localization of the oxygen atom inside the SiNT and in the second (II) - at the surface of the nanotube. It should be noted, that the conformation (II) is more stable than the conformation (I). Oxygen molecule is not stable in a SiNT – bond O=O is been broken and the formation of complexes (I) and/or (II) takes place. In this case the diffusion of atom occurs at the surface of a nanotube. The calculated value of activation barrier and prefactor equal ΔE=1.7 eV and $D_0=4.5\cdot10^{-4}$ sm^{2}s^{-1}, respectively. The obtained value of ΔE is significantly less than the barrier for the diffusion of O_i in an ideal Si crystal.

Nanowires with orientation <001> containing 21, 45, 77 Si atoms in the cross section (cross section shape is rhomb with {011} and {001} facets) were studied. On these facets were formed dimmers from two Si atoms joined with covalent bond. Simulations have shown that the activation barrier for the diffusion coefficient of O_i is described by Eq. 3, but a(x)≡ <a> is the effective lattice constant for the given nanowire and D_0(nanowire)≈D_0(crystal).

[1] L. I. Murin et al. // Appl. Phys. Lett. 98, 182101 (2011).

[2] J. C. Mikkelsen, Matter. Res. Soc. Symp. Proc. 59, 19 (1986).

[3] J. W. Corbett, R. S. McDonald, G. D. Watkins, J. Phys. Chem. Solids. 25, 873 (1964).

[4] George D. Watkins, J. Appl. Phys. 103, 106106 (2008).

[5] V. P. Markevich, M. Suezawa, Appl. Phys. Lett. 83, 2988 (1998).

ГРАФЕН С ДЕФЕКТАМИ: ТОПОЛОГИЯ, СИММЕТРИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ В НАНОМЕХАНИКЕ

Власов А.Т., Поклонский Н.А., Вырко С.А.

Белорусский государственный университет,
220030, пр. Независимости 4, г. Минск, Республика Беларусь

Точечный дефект в графеновой плоскости может появиться при замещении атома углерода другим атомом примеси или группой атомов. Дефект также может быть обусловлен нарушением структуры решетки – включением в графеновую плоскость не только шестиугольников, но и 5- или 7-угольников (топологические дефекты). Дефект решетки в графеновом листе может приводить к искривлению плоскости, сопровождаемому перераспределением зарядов, [1–2]. Выворачивание дефекта, обладающего дипольным моментом, изменяет направление диполя на противоположное и, следовательно, возможно излучение фотона. Блочно-регулярный метод, развиваемый авторами, см. [3], позволяет исследовать графеновые поверхности и их деформации. Этот метод основан на экспериментально известных стабильных локальных атомных конфигурациях. Например, модельная углеродная поверхность (УП) состоит из 4-блоков – центрированных треугольников, как в графене. В рамках блочно-регулярных структур предложена схема классификации УП и их дефектов, 8 типов воронок описаны в [4]. Атом в УП взаимодействует только с ближайшими соседями, но это взаимодействие зависит и от более удаленных соседей, положение которых определяется деформацией блоков. Оптимизация УП проводилась методом минимизации потенциальной энергии 4-блоков. Геометрическая оптимизация структуры завершалась, когда наибольшее изменение энергии блока (из всех блоков) после очередного шага оптимизации становилось меньше заданной величины.

Итак, УП похожа на графеновую плоскость, но кроме шестиугольников в ней могут быть пяти- или семиугольники. Такое изменение локальной структуры приводит к тому, что атомы углеродной поверхности не лежат в одной плоскости, а отклоняются в одну или другую сторону. Известны и более сложные образования (см., например, [5, 6]). Далее обсуждается процесс деформации УП с локализованной выпуклостью (рис. 1), ось симметрии C_3 совпадает с осью конуса. Основание – фрагмент графеновой плоскости, его искривлённость вызвана краевым эффектом. При проведении вычислений положение граничных атомов не изменялось, и поэтому искривлённость на результаты не влияла. Сила F приложена к шестиугольнику в вершине конуса вдоль его оси и вдавливает вершину внутрь конуса, положение вершины характеризуется параметром h, см. рис. 2. Результаты вычисления силы, необходимой для удержания вмятого конуса в неподвижном состоянии в положении h, приведены на рис. 3. Предполагается, что приложенная сила вдавливает вершину воронки настолько медленно, что все остальные атомы успевают перестроиться.

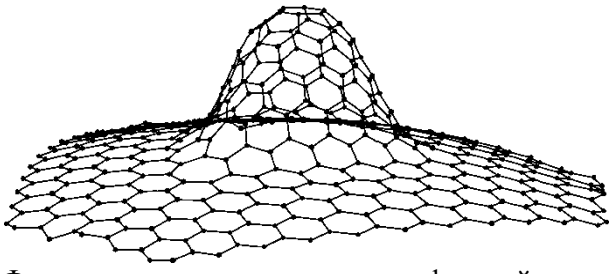


Рис. 1. Фрагмент воронки соединен с графеновой плоскостью.
Границей этого фрагмента является 6-угольник из зигзаг-линий.

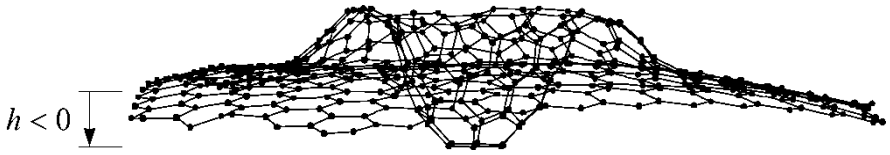


Рис. 2. Вершинный шестиугольник вдвинут внутрь воронки, $h = -2$.

При медленном вдавливании вершинного шестиугольника возникает излом поверхности конуса в форме кольца, размер которого пропорционален смещению вершины конуса. Число сильно деформированных блоков пропорционально площади (или длине окружности) кольца, поэтому сила F также увеличивается примерно пропорционально смещению вершины. При этом увеличении кольца величина деформации блоков немного уменьшается. Зависимость силы F, действующей на вершину, показана на рис. 3. Осцилляции на концах кривой объясняются дискретной структурой УП, сила в основном зависит от взаимного расположения 4-блоков кольца. При значениях h = 2.8 и 4.8 деформация блоков в кольце уменьшается (это локальные минимумы модуля силы F). Длинные острые конусы имеют (см. нижнюю кривую на рис. 4) метастабильные состояния с вмятой вершиной (состояние x_4).

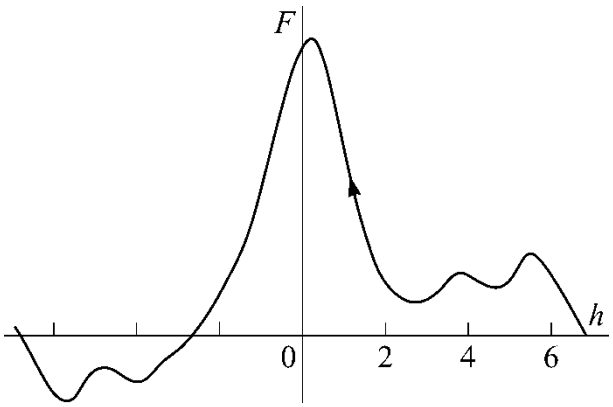


Рис. 3. Зависимость силы F (в условных единицах) от положения h вершины (в длинах С–С-связи, 0.246 нм), вычисленная в рамках блочно-регулярного метода. Стрелка указывает направление изменения параметра h при вычислении силы F.

При приближении кольца к основанию конуса область деформации блоков частично распространяется и на графеновую плоскость, поэтому сила начинает уменьшаться. Для положительных и небольших отрицательных h (точнее, при $h > -2$) при отпускании вершины она возвращается в исходное состояние. При большем вдавливании сила становится отрицательной и при освобождении вершины воронка выворачивается в противоположную сторону. Вид кривой зависит от типа воронки, ее длины и от граничных условий.

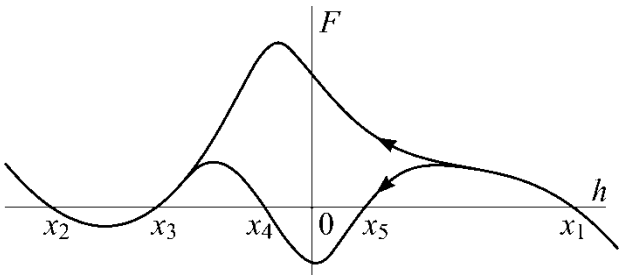


Рис. 4. Два возможных вида зависимости силы F от положения h вершины конуса.

На рис. 4 представлен общий вид зависимости силы F, приложенной к вершине конуса, от положения вершины. Показаны две кривые – для конусов без промежуточных метастабильных состояний (верхняя кривая) и с одним промежуточным метастабильным состоянием (нижняя кривая). Два крайних стабильных состояния обозначены x_1 и x_2. Из топологических соображений (кривая должна перейти из верхней полуплоскости в нижнюю) следует, что между x_1 и x_2 должны быть неустойчивые состояния (это x_3 и x_5), а поведение кривой вблизи концевых точек x_1 и x_2 должно быть симметричным. При переходе через точку x_3 сила F изменяет направление, кольцо продолжает расширяться по графеновой плоскости, а вершинная часть конуса стремится отодвинуться от плоскости. Если при $h < x_3$ отпустить вершину, то конус будет двигаться к точке x_2, завершая выворачивание. Процесс движения в обратном направлении совершенно аналогичен, и кривая получается инверсией (изменением знаков обеих координат F и h). Кривая движения в одну и в другую сторону показана на рис. 5, это типичный гистерезис. Площадь области между этими кривыми равна работе внешней силы, которая рассеивается в графеновой плоскости. При бóльших скоростях движения вершины конуса силы противодействия увеличатся, и вид кривой изменится, нужно будет учитывать колебательные процессы.

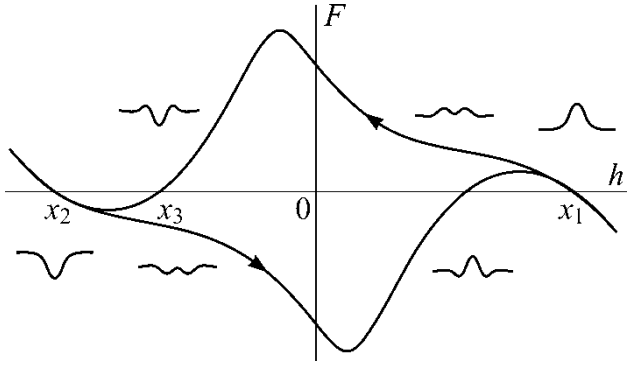


Рис. 5. Замкнутый цикл выворачивания выпуклого дефекта. Стрелки показывают направление движения. Вдоль кривой показаны также поперечные сечения дефекта.

Итак, одиночный дефект в виде выпуклости на графене может найти применение в наноэлектромеханике: элементы с механическим переключением; ловушки для атомных кластеров; упругие опоры для наноразмерных устройств; наномеханические резонаторы [7]; преобразователи механических колебаний в тепло; кантеливеры и др.

Работа выполнена в рамках научной программы «Конвергенция».

[1] Д.В. Колесников, В.А. Осипов. ЭЧАЯ **40**, 967 (2009).
[2] F. Banhart, J. Kotakoski, A.V. Krasheninnikov. ACS Nano **5**, 26 (2011).
[3] N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, A.T. Vlassov. In Proc. of VI Int. Conf. Plasma physics and plasma technology (PPPT-6), Minsk, Sept. 28 – Oct. 2, 2009: In 2 vols. / B.I. Stepanov Institute of Physics, NASB. Polyfact, Minsk (2009). Vol. II. P. 740–743.
[4] А.Т. Власов, Н.А. Поклонский, С.А. Вырко. В сб. докл. Междунар. науч. конф.: Актуальные проблемы физики твердого тела, Минск, 20–23 окт. 2009 г., Минск. В 3 т. Т. 3 / редкол.: Н.М. Олехнович (пред.) [и др.]. «Вараксин А.Н.», Минск, 2009. С. 53–55.
[5] В.А. Грешняков, Е.А. Беленков. ЖЭТФ **140**, 99 (2011).
[6] K. Kim, V.I. Artyukhov, W. Regan, Y. Liu, M.F. Crommie, B.I. Yakobson, A. Zettl. Nano Lett. **12**, 293 (2012).
[7] Я.С. Гринберг, Ю.А. Пашкин, Е.В. Ильичёв. УФН **182**, 407–436 (2012).

Секция А:
Магнетики

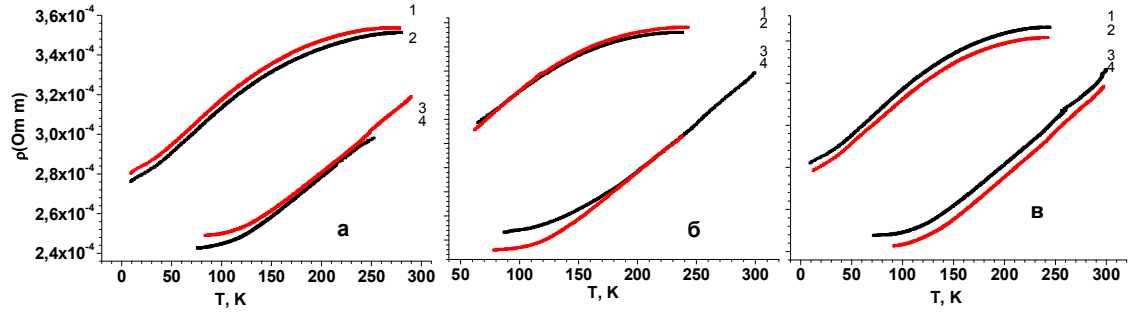
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК Co-Ni-Fe, ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

[1]Валько Н.Г., [2]Гуртовой В.Г.

[1]Гродненский государственный университет им. Я. Купалы,
г. Гродно, ул. Ожешко, 22, 230023, Беларусь,
тел.: +375(15)2721508, e-mail: N.Valko@grsu.by
[2] ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
220072, ул. П. Бровки, 19, г. Минск, Беларусь, e-mail: Hurtavy@physics.by

В работе представлены результаты исследования удельного электросопротивления сплавов Co-Ni-Fe, электролитически осажденных при воздействии рентгеновского излучения ($P_{эксп}$≈100 кР/ч). Электроосаждение производилось на индифферентные алюминиевые подложки из электролита, следующего состава: $CoSO_4 \cdot 7H_2O$-100 г/л, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$-100 г/л, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$-20 г/л, H_3BO_3 -30 г/л. Пленки получали при плотностях катодного тока от 1 до 3 А/дм^2 в течение 1 ч. Исследования электропроводности проводились стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе в температурном интервале от 7 до 300 К в отсутствие внешнего магнитного поля и в поле разной напряженности.

На рисунке 1 приведены температурные зависимости удельного электросопротивления в интервале температур от 7 до 300 К контрольных сплавов Co-Ni-Fe (к.о.) и облучаемых в процессе электроосаждения (обл). Видно, что при низких температурах удельное электросопротивление пленок, осажденных при плотностях тока 1 А/дм^2 (рис.1а), 2 А/дм^2 (рис.1б), 3 А/дм^2 (рис.1в), практически одинакова. С увеличением температуры, наблюдается резкий рост удельного сопротивления всех исследуемых образцов, что связано с возрастанием амплитуды тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке, а также с уменьшением рассеивания электронов на различного рода дефектах кристаллической решетки.



1 – обл. без внешнего магнитного поля; 2 – к.о. без внешнего магнитного поля; 3 – обл. в поле 14 Т; 4 – к.о. в поле 14 Т
Рисунок 1 – Температурные зависимости удельного электросопротивления сплавов Co-Ni-Fe, полученных при токах 1 А/дм^2 (*а*), 2 А/дм^2 (*б*), 3 А/дм^2 (*в*) под рентгеновским излучением

С ростом температуры также становится заметным разница в значениях удельного электросопротивления у пленок, осажденных при различных плотностях катодного тока электроосаждения: увеличение плотности катодного тока приводит к уменьшению сопротивления пленок.

Анализ полученных зависимостей показал, электросопротивление у покрытий, сформированных в поле рентгеновского излучения, больше, чем у контрольных образцов, во всем исследуемом интервале температур. Увеличение удельного сопротивления у покрытий, осажденных под действием рентгеновского излучения, может быть обусловлено тем, что при облучении электролита происходит увеличение его pH, препятствующее образованию в прикатодном слое коагулятов гидроокисных соединений, отсутствие адсорбции которых на поверхности катода снижает количество дефектов упаковки и способствует формированию сплошных покрытий [1]. Изменение величины удельного электросопротивления может быть обусловлено также составом сплавов. Были проведены исследования элементного состава пленок Co-Ni-Fe, осажденных при вышеуказанных условиях, при помощи растрового электронного комплекса (MPCA)LEO-1455VP(таблица 1). Видно, что элементный состав Co-Ni-Fe, полученных при плотностях катодного тока 3 А/дм^2, отличается пониженным содержанием кобальта, железа и повышенной концентрацией никеля по сравнению со сплавами, осажденными при плотности тока 1 А/дм^2. Это может быть связано с тем, что с увеличением плотности катодного тока при электролизе происходит смещение потенциала восстановления в более электроотрицательную сторону, что приводит к увеличению доли тока, идущего на выделение никеля, и к соответствующему уменьшению электросопротивления пленок.

Таблица 1– Элементный состав сплавов Co-Ni-Fe, полученных при плотности катодного тока от 1 до 3 А/дм^2

	1 А/дм^2		2 А/дм^2		3 А/дм^2	
	Полученные в поле излучения	Контрольные образцы	Полученные в поле излучения	Контрольные образцы	Полученные в поле излучения	Контрольные образцы
Co	82.3	78.3	79.2	77.7	78.0	76.0
Ni	8.0	6.9	13.4	12.7	15.3	14.5
Fe	9.7	14.7	7.4	9.5	6.7	9.5

Обнаружено, что в поле рентгеновского излучения осаждаются сплавы Co-Ni-Fe с содержанием кобальта выше, чем у контрольных образцов. Изменение концентрации элементов в пленках Co-Ni-Fe, сформированных при воздействии рентгеновского излучения, возможно вызвано образованием положительных металлических кластеров непосредственно в объеме электролита [2], в образовании которых в первую очередь участвуют ионы железа, обладающие наибольшей электрохимической активностью среди металлов семейства железа, и ионы кобальта, потенциал которых несколько выше, чем у никеля.

Таким образом, при изучении электрических свойств пленок Co-Ni-Fe были получены зависимости удельного сопротивления от температуры и режимов электролиза. Установлено, что увеличение тока электроосаждения приводит к уменьшению удельного электросопротивления сплавов Co-Ni-Fe, а действие рентгеновского излучения в процессе формирования пленок – к его возрастанию. Увеличение удельного сопротивления у пленок, осажденных под действием рентгеновского излучения, может быть связано с изменением концентрации компонентов, входящих в сплав, в результате радиационно-химических превращений в облучаемых электролитах.

[1] В.М. Анищик, Н.Г. Валько, Н.И. Поляк, И.И. Алесчик.// Физика и химия обработки материалов. 2010, № 6, с. 1-6.

[2] Б.Г. Ершов. Журнал неорганической химии **47**, №4. С. 644(2002).

МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУПРОВОДНИКОВ И МАНГАНИТОВ

[1]Солин Н.И., .[1]Наумов С.В., [1]Ромашев Л.Н., [1]Устинов В.В., [2]Саранин А.А.

[1]Институт физики металлов УрО РАН,
РФ, г. Екатеринбург, 620990, ул. С. Ковалевской, 18. solin@imp.uran.ru
[2]Институт Автоматики и процессов управления ДВО РАН,
РФ, 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

Выяснение природы и достижение высоких значений магнетосопротивления (МС) в магнитных материалах, ввиду практической важности, является одной из актуальных задач физики конденсированных сред. Известно, что многослойные структуры, состоящие из чередующихся слоев обменно-связанных ферромагнитных металлов, разделенных «немагнитным» слоем (сверхрешетки Fe/Cr, Co/Cu и др.), обладают гигантским магнито-резистивным эффектом [1]. В таких структурах электросопротивление при наложении магнитного поля может уменьшаться на десятки процентов при комнатной температуре. В данной работе основное внимание уделено материалам с более значительным (в десятки и сотни раз) изменением электросопротивления в магнитном поле, а именно, ферромагнитным полупроводникам (ФМПП) и соединениям на основе оксидов марганца (манганитам). В настоящее время природа МС в манганитах и ФМПП в основных чертах выяснена. В манганитах МС обусловлено фазовым расслоением, в ФМПП - обменным расщеплением зоны проводимости [2, 3]. Ниже предлагаются и обсуждаются новые способы достижения высоких значений МС в структурах на основе ФМПП и манганитов.

1**. ФМПП**. Большинство применений полупроводников основано на контактных явлениях - на возникновении на границе раздела двух полупроводников контактной разности потенциалов, управляемой электрическим полем. ФМПП (халькогениды европия EuO и EuS, хромхалькогенидные шпинели ACr_2X_4, где A= Cd, Hg, Fe, X=S, Se) обладают сильным *s-d* обменным взаимодействием электронов проводимости с локализованными магнитными моментами. Для дырок *s-d* обменное взаимодействие слабое, положение валентной зоны при магнитном упорядочении практически не меняется. Вследствие этого зонная структура ФМПП сильно зависит от магнитного состояния и от напряженности магнитного поля (верхняя вставка рис. 1). При магнитном упорядочении энергетическая щель ΔE_g $HgCr_2Se_4$ вблизи температуры Кюри T_K =120 К уменьшается от 0,81 до 0,28 эВ, она зависит от напряженности магнитного поля и

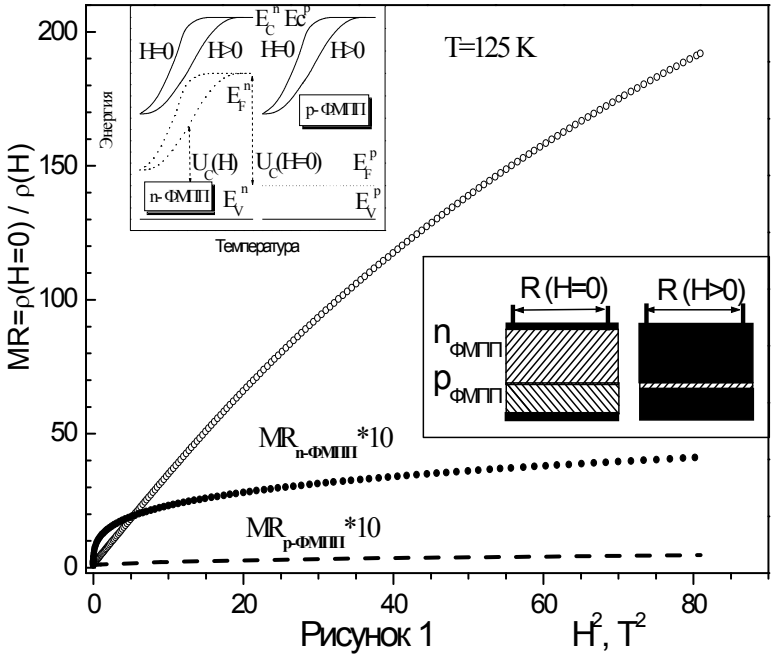


Рисунок 1

уменьшается на 10-12 мэВ/кЭ. Поэтому в ФМПП контактными явлениями можно управлять магнитным полем и создавать управляемые магнитным и электрическим полем устройства.

Рассмотрен способ достижения высоких значений МС в ФМПП структурах, основанный на изменении толщины *p-n* перехода в магнитном полем. При контакте двух полупроводниковых пленок с *n*- и *p* -типами проводимости на границе их раздела возникают обедненные носителями заряда слои (заштрихованные на нижней вставке рис. 1) с толщинами d_n, $d_p \sim U_c^{1/2}$, где U_c- контактная разностью потенциалов $U_c = E_F^n - E_F^p$, а E_F^n и E_F^p - энергии Ферми *n*- и *p*-слоев. Параметры носителей заряда и толщины t_n *n*-пленки нужно подобрать так, чтобы $t_n \leq d_n$. Слой значительной толщины $d_L=d_n+d_p$ (до десятка микрон в зависимости от параметров полупроводника) становится непроводящим из-за уменьшения концентрации носителей в запорном слое на величину порядка exp(U_c/T). В ФМПП $HgCr_2Se_4$ дно зоны проводимости уменьшается более 100 мэВ в поле 10 кЭ вблизи $T_K \approx 120$ К. Вследствие этого в сравнительно невысоких полях значение $U_c \approx 0$, соответственно d_n, $d_p \approx 0$, электросопротивление *n*-слоя может сильно уменьшиться и принять почти свое начальное значение, беспечивая высокие значения МС. По оценкам, электросопротивление интерфейса на основе ФМПП $HgCr_2Se_4$ в магнитном поле может уменьшиться в 10^3-10^5 раз.

В докладе обсуждаются результаты экспериментальной проверки этого способа. Синтезированы микроструктуры, состоящие из нанесенного на поверхность объемного монокристалла *p-*$HgCr_2Se_4$ слоя *n-*$HgCr_2Se_4$ (рис.1) с толщиной до нескольких десятков микрон. В зависимости от параметров структуры (проводимости, толщины слоев и шероховатости их поверхности) обнаружены сильные (более 200 раз) увеличения тока, протекающего через *n*-слой при наложении магнитного поля. На рис.1 видно, что МС *p-n* структуры более чем на 2-3 порядка превышает МС исходных *n*- и *p*- полупроводников.

2.**Манганиты.** Редкоземельные соединения оксидов марганца $LnMnO_3$, где Ln=La, Nd и др. лантаниды магниторезистивными свойствами не обладают. Они становятся ферромагнитными металлами с эффектом колоссального магнитосопротивления (КМС) вблизи T_K при замещении одной трети ионов Ln^{+3} ионами двухвалентных металлов Me^{+2} (Ca, Sr). В модели фазового расслоения [2] предполагается, что если концентрация носителей недостаточна для превращения образца в металл, то носители локализуются в некоторых местах кристалла, образуя металлические кластеры. Фазовое расслоение вызвано не зависящими от температуры неоднородностями на атомном уровне: вакансии или замещения в редкоземельной или марганцевой решетке, нестехиометрией по кислороду. Высокие значение МС достигаются при концентрации акцепторов близкой к порогу протекания.

Исследованы магнитные и электрические свойства монокристаллов $La_{1-x}Me_xMnO_3$ и выяснены механизмы электро- и магнитосопротивления. Электросопротивление объясняется туннелированием носителей между локализованными состояниями (кластерами) и описывается законом Эфроса-Шкловского (ЭШ) $\rho(T) \sim \exp [T_0/T]^{1/2}$, где $T_0 \sim C_0/R_{ls}$, а магнитосопротивление- увеличением размера R_{ls} локализованных состояний в магнитном поле. Предложен метод определения относительного изменения $\Delta R_{ls}/R_{ls}$ от температуры и напряженности магнитного поля из измерений $\rho(T, H)$ и $MR_H(T, H)= \rho(H=0)/\rho(H)$ [4]:

$$\Delta R_{ls}/R_{ls}^0 \equiv [R_{ls}(T, H)-R_{ls}(T, H=0)]/R_{ls}(T, H=0) = 1/[1-(T/T_0)^{1/2} * lnMR_H]^2 - 1 \quad (1)$$

Изменение размера кластеров в магнитном поле при автолокализации носителей в парамагнитной и антиферромагнитной матрице описывается выражениями (2 и 3) [3]:

$$\Delta Rcl / Rcl \equiv [Rcl(T,H)-Rcl(T,H=0)]/Rcl(T,H=0) = b H^2 / [5 T (T-\theta)] \quad (2)$$

$$\Delta Rcl / Rc_l = [1/(1-b^{AFM} * H)]^{1/5} - 1 \approx b^{AFM} * H / 5 \quad (3)$$

при T>θ- температура Кюри-Вейсса, b_{pm} и b^{AFM} - известные величины [4].

Выяснение природы КМС позволяет целенаправленно создавать материалы с высокими значениями МС. В работе предложено создавать высокие значения МС за счет дефицита Mn в слаболегированных манганитах $La_{1-x}Ca_xMn_{1-z}O_3$, x=0.05÷0.15, z=0÷0.03. Отсутствие Mn разрывает цепь Mn-O-Mn переноса носителей и может способствовать зарождению кластеров. Концентрации акцепторов Ca и Mn выбирают так, чтобы концентрация Mn^{+4} была близка к порогу перколяции. Для достижения высоких значений МС соединение переводилось в неупорядоченное состояние путем отжига в атмосфере кислорода и закалки.

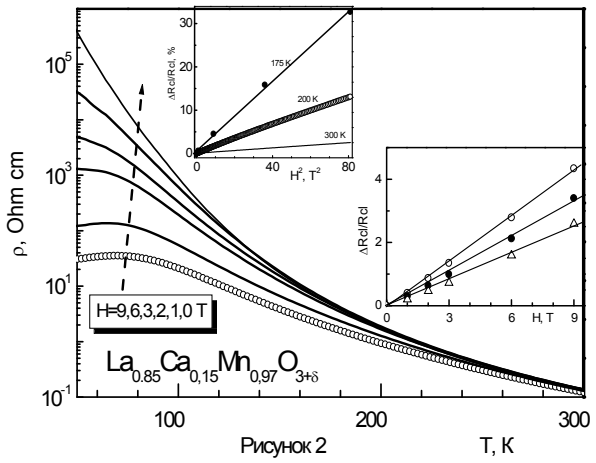


Рисунок 2

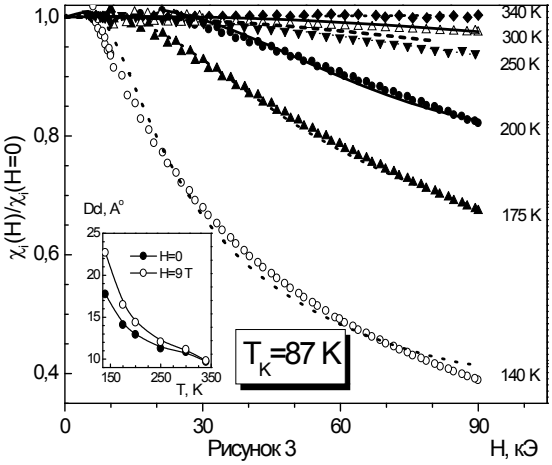


Рисунок 3

В дефицитных по марганцу и дополнительно отожженных в кислороде образцах с концентрацией Mn^{+4} (23-27%), близкой или выше порога протекания, отсутствует переход в металлическое состояние, T_K уменьшается на 35-75 К по сравнению со стехиометрическими образцами. Обнаружена высокая чувствительность электросопротивления к магнитному полю - электросопротивление уменьшается более 10^4 раз в магнитном поле 9 Тл (рис.2).

Для образцов характерна нелинейная зависимость парамагнитной восприимчивости χ_i=M|H (рис.3) при температурах, в 3-4 раза превышающих T_K, что показывает магнитную неоднородность их и о присутствии суперпарамагнитных кластеров. Описывая результаты функцией Ланжевена (сплошные линии), были оценены размеры кластеров в зависимости от температуры и магнитного поля (нижняя вставка рис.3). Из (1) определены зависимости $\Delta Rcl/Rc_l$ от температуры и напряженности магнитного поля и проведено сравнение их с теорией. Закономерности изменения размеров кластеров с температурой и напряженностью магнитного поля (верхние вставки рис.2) удовлетворительно описываются (выражениями 2 и 3) в модели фазового расслоения на металлические капли малого радиуса, R_{cl}~10 -20 Å. Показано, что высокие значения МС обусловлены сильным (более 4 раз) увеличением размеров кластеров магнитным полем.

Природа зарождения кластеров вызвана процессами электронного фазового расслоения. Носители заряда, возникающие при замещении La^{+3} на Me^{+2} или на вакансиях Mn, локализуются на ионах Mn^{+4}, образуя около них магнитные поляроны. Из-за выигрыша в обменной энергии размер их растет ниже T*~300 К (≈T_K проводящих манганитов при x=1/3).

Работа выполнена в рамках проекта 12-С-2-1026 – ДВО РАН - ИФМ УрО РАН.

[1] Baibich M.N., Broto J.M. et al. Phys. Rev. Letters **61**, No 21, 2472 (1988).
[2] Нагаев Э.Л. Физика магнитных полупроводников. Наука. М. (1979). 431с.
[3] Каган М.Ю., Кугель К.И. УФН **171**, 577(2001).
[4] Солин Н.И. и др. Письма в ЖЭТФ **91**, 6275(2010); ЖЭТФ **141**, 109(2012); ЖЭТФ, **143**, 166(2013).

СОБСТВЕННЫЕ НЕОДНОРОДНОСТИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{3-\delta}$ С ДЕФИЦИТОМ КИСЛОРОДА

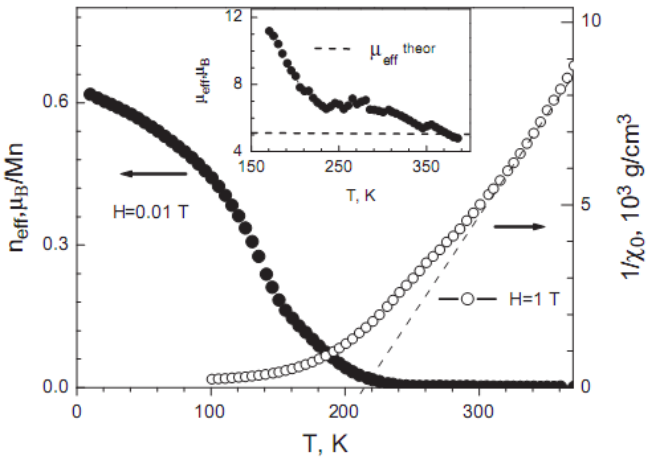
[1]Солин Н.И., [1]Королев А.В., [2]Медведев Ю.В., [2]Николаенко Ю.М., [2]Хохлов В.А., [2]Прохоров А.Ю.

[1]Институт физики металлов, УрО РАН,
РФ, г. Екатеринбург, 620990, ул. С. Ковалевской, 18. solin@imp.uran.ru
[2] Донецкий физико-технический институт, 83114, Украина, Донецк, ул.Р.Люксембург, 72

Возникновение ферромагнитных кластеров гораздо выше температуры упорядочения дальнего порядка T_C является широко распространенным явлением [1,2]. Их часто относят к сингулярности Гриффитса, первоначально предложенной для случайно разбавленного ферромагнетика Изинга [3]. Модель фазового расслоения [4] допускает образование автолокализованных состояний электронов проводимости типа ферромагнитных капель. Магнитные, оптические, магнитотранспортные и резонансные исследования манганитов, кобальтитов и других веществ свидетельствуют об их магнитной неоднородности и о сосуществовании ФМ фазы с размерами частиц 10-20 A^o и ближним порядком в парамагнитной области температур [5, 6]. Данная работа посвящена выяснению природы магнитных неоднородностей в пленках $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{3-\delta}$ с недостатком кислорода и их влиянию на возникновение фазы Гриффитса.

Пленки $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{3-\delta}$ толщиной около 1200 Å были получены методом DC магнетронного распыления керамической мишени в атмосфере аргона на монокристаллические подложки $LaAlO_3$ (001), нагретые до 650 °C. Мишень изготовлена по обычной керамической технологии из окислов Nd, Sr и Mn. Рентгеновские диаграммы (Θ - 2Θ) снимались на дифрактометре Ригаку с излучением Cu Kα. Наблюдались только основные брэгговские пики высокой интенсивности для пленки и подложки, показывая, что свидетельствует о высоко- *c*- ориентированной кристаллической структуре пленки.

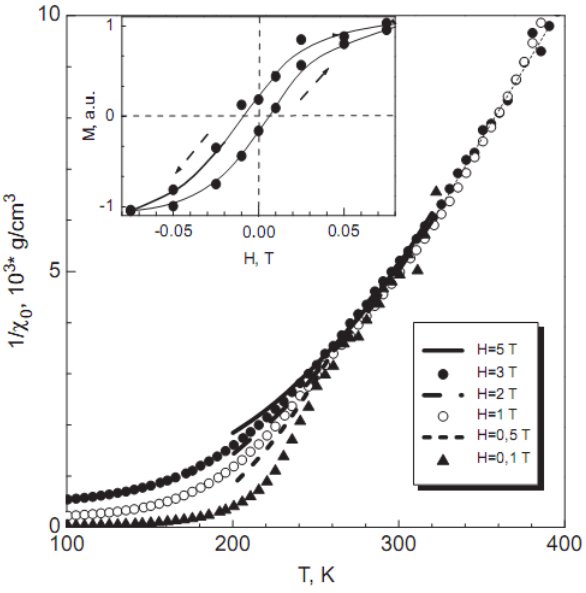
Намагниченность пленки $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{3-\delta}$, измеренная в поле 0,01Т, имеет вид (рис.1), характерный для ферромагнетика. Магнитный момент резко возрастает вблизи T_C=138К. Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости $\chi_0^{-1}(T)$ при H=1 Т исследованной пленки $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{3-\delta}$ (правая ось рис 1) при температурах выше T>300 К описывается законом Кюри –Вейса (CW) $\chi_0^{-1}(T)=N\mu^2_{eff}/3k(T-\theta)$ с парамагнитной температурой Кюри $\theta \approx 210\pm10$ К и с эффективным моментом $\mu_{eff}=5,4\pm0,2\ \mu_B$. Отклонение от закона CW при Т < 300 К сигнализирует о появлении конкуренции между парамагнетизмом и формирующимися ферромагнитными каплями. Результаты свидетельствуют о возникновении магнитной неоднородности при высоких (Т≥350-400 К) температурах и резком увеличении ее размера ниже $T^*\approx250$ К $\approx T_C$. Такое поведение $\chi_0^{-1}(T)$ и повышенные значения μ_{eff} характерны для манганитов [1].



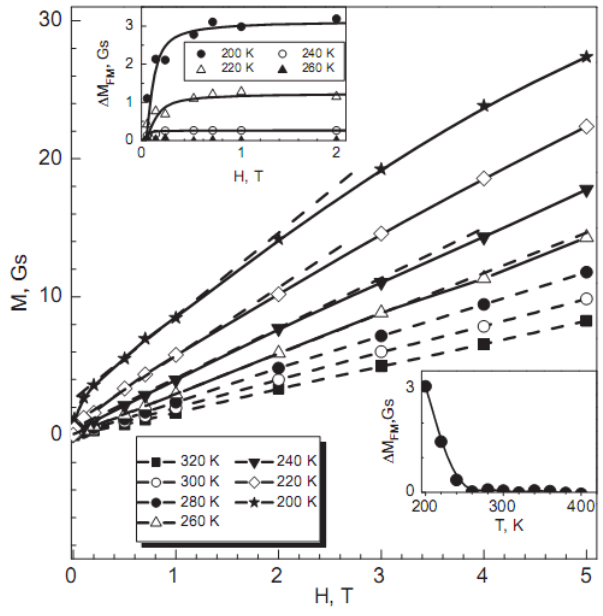
На рис.2 приведены температурные зависимости $\chi_0^{-1}(T)$ при H=0,1÷5 Т. Выше 300 К значения $1/\chi_o$ от магнитного поля не зависят и при H=0,1÷3 (5) Т практически совпадают.

Ниже 250-270 К парамагнитная восприимчивость зависит от напряженности магнитного поля и имеет вид, характерный для фазы Гриффитса: сильное отклонение восприимчивости $\chi_0^{-1}(T)$ от закона CW при $T \approx T_C$ в малых полях и подавление ее в больших полях.

Фаза Гриффитса определяется [7] обычно выражением $\chi^{-1} \sim (T-T_c)^{1-\lambda}$ с $0<\lambda<1$, полученным для частного случая тяжелых фермионов с $T_C=0$ и теоретически мало обоснованным для манганитов. Для подгонки предлагается [8] заменить T_C значением $T_C^R \approx \theta$, полученным из условия $\lambda \cong 0$ в парамагнитной области, и $T_G \neq T_C^{max}$ на фазовой диаграмме. Результаты подгонки для χ_0^{-1} (H=0,1 T) можно описать значением $0<\lambda(T)<1$ в небольшом температурном интервале (192 - 210 К) и определить $T_C^R \approx \theta$ =192 К и T_G=260±10 К.



Подавление χ_0 в больших полях можно объяснить тем, что FM компонента кластера маскируется при высоких полях линейным увеличением PM вклада матрицы [7]. Такое поведение $\chi_0(T,H)$ может соответствовать микроструктуре, состоящей либо из очень разбавленной системы FM-кластеров, где общий вклад в намагниченность FM частиц мал по сравнению с PM матрицей, либо системе крупных кластеров со слабыми магнитными корреляциями и низким магнитным моментом [7]. Наши результаты указывают на более сложную микроскопическую структуру. Ниже 250-270 К парамагнитная восприимчивость уменьшается с увеличением напряженности магнитного поля, что нехарактерно для обычного парамагнетика.



Для выяснения природы неоднородного состояния были проведены подробные исследования полевых зависимостей намагниченности в магнитном поле H от 0,01 до 5 Т при фиксированных температурах T=200-320 К = 260±60 К (рис.3). При $T \geq 280$ К намагниченность $M(H, T) = \chi_0(T)$ H растет пропорционально напряженности магнитного поля с зависящей от температуры $\chi_0(T)$. Ниже 250 -260 К вид M(H) существенно изменяется (рис.3), намагниченность нелинейно зависит от H. Экстраполяция приводит к существованию ферромагнитной компоненты намагниченности ΔM_{FM}. Поведение M(H) характерно для парамагнетика при внедрении в него крупных ферромагнитных частиц [9]: $M(H, T)=\Delta M_{FM}(H, T)+\chi_0(H, T)$. Видно (пунктирные линии рис.3), что при 260 К отклонение от линейной зависимости M(H) наблюдается при H≈3-4 Т. С понижением температуры отклонение от линейной зависимости M(H) происходит в меньших полях (H>1 Т при T=200 К). Ферромагнитная составляющая $\Delta M_{FM}(H)$ возникает ниже 250-260 К и растет

с понижением температуры (нижняя вставка рис.3). Значение $\Delta M_{FM}(H)$ резко возрастает в малых полях H=0,05÷0,1 T (верхняя вставка рис.3), насыщается в полях, возрастающих от 0,1 до 0,2 T при понижении температуры. Зависимость $\Delta M_{FM}(H)$ имеет гистерезисный характер. Приведенные результаты показывают, что в пленке одновременно сосуществуют крупные и мелкие кластеры. В достаточно больших однодоменных частицах силы анизотропии удерживают вектор намагниченности вдоль направления, соответствующего минимума энергии. Когда размеры капель приближаются к межатомным и энергия капли $K_{eff}V_{kl}$ (K_{eff}-эффективная энергия магнитной анизотропии, V_{kl} – объем кластера) становится меньше тепловой, а намагниченность насыщения и температура Кюри хотя и могут сохранить значения, характерные для сплошного вещества, вектор намагниченности становится неустойчивым и начинает совершать тепловые движения броуновского типа. Зависимость намагниченности I_{kl} такого кластера (суперпарамагнитного) от температуры и напряженности магнитного поля описывается формулой Ланжевена, если $K_{eff}V_{kl}<k_BT$ [9]: $I_{cl}=N M_{cl}$ [cth(x) –1/x)], где $x=M_{cl}H/k_BT$, $M_{cl}=n_{cl}$ S– магнитный момент кластера, S - магнитный момент молекулы, n_{cl}–число молекул в кластере, N- число суперпарамагнитных частиц в единице объема образца. При больших значениях M_{cl} весь ход изменения $I_{cl}(H)$ в суперпарамагнетиках даже при высоких температурах может проходить [9] в легко достижимых полях ~1T. Полевые зависимости $\Delta M_{FM}(H)$, приведенные на верхней вставке рис.3, могут быть описаны выражением для I_{cl} при $M_{cl}\approx3.10^4$ μ_B, что соответствует размеру кластеров $d_{cl}\approx10^2$ Å. Гистерезисный вид $\Delta M_{FM}(H)$, и оценки при $K_{eff}\approx10^5$ erg/cm^3 показывают, что размеры неоднородностей больше 10^2 Å и они не являются суперпарамагнитными.

Увеличение поля насыщения $\Delta M_{FM}(H)$ с понижением температуры, которое видно на верхней вставке рис. 3, можно объяснить увеличением поля размагничивания капли $H_{dem}=N_{dem}M$ при возрастании намагниченности с понижением температуры (N_{dem}-размагничивающий фактор капли). Увеличение ΔM_{FM} при понижении температуры объясняется: 1) увеличением спонтанной намагниченности ферромагнитной капли ниже $T_C\approx250$ К; 2) увеличением K_{eff} и превращением некоторых капель из суперпарамагнитного ферромагнитное состояние.

Таким образом, насыщающий и гистерезисный характер полевой и температурной зависимостей намагниченности в малых полях показывают возникновение в пленке $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{3-\delta}$ ниже 250 К областей с дальнедействующим ферромагнитным порядком. Из значения $\Delta M_{FM}=3*10^{-5}$ emu при 200 К оценен объем крупных кластеров, равный приблизительно 4-5 % объема пленки, предполагая намагниченность кластеров обусловлена ферромагнетизмом $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ с M≈300 Gs.

Работа выполнена в рамках проекта 12-С-2-1026 – ДВО РАН - ИФМ УрО РАН.

[1] J.M.De Teresa, M.R. Ibarra, P. A. Algarabel et al., Nature **386,** 256(1997); M.R. Ibarra, J.M.De Teresa, A. Algarabel et al., J. Magn. Magn. Mater. **177-181**, 846 (1998).
[2] J. Deisenhofer, D. Braak, H._A. Krug von Nidda, J. Hemberger, R. M. Eremina, V. A. Ivanshin, A. M. Balbashov, G. Jug, A. Loidl, T. Kimura, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **95**, 257202 (2005).
[3] R. B. Griffits, Phys. Rev. Lett. **23**, 17 (1969).
[4] E. L. Nagaev, JETP Lett. **6**, 18 (1967); Phys. Usp. **39**, 781 (1996).
[5] Pengcheng Dai, J. A. Fernandez_Baca, N. Wakabayashi, E. W. Plummer, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **85**, 2553 (2000);
[6] J. Wu, J. W. Lynn, C. J. Glinka, J. Burley, H. Zheng, J. F. Mitchell, and C. Leighton, Phys. Rev. Lett. **94**, 037201 (2005);
[7] C. Magen, P. A. Algarabel, L. Morellon et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 167201(2006);
[8] A. K. Pramanik and A. Banerjee, Phys. Rev. B **, 81**, 024431 (2010);
[9] C.P.Bean, J. Appl. Phys. **26**, 1381 (1955); C.P.Bean and J.D.Livingston, J. Appl. Phys. **30**, 120S (1955).

МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА Zn_3P_2 + MnP

[1,2]Маренкин С.Ф., [3]Трухан В.М., [1]Изотова В.О., [1]Федорченко И.В., [3]Труханов С.В., [3]Шёлковая Т.В.

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский проспект 31, Москва, 119991 Россия, email: marenkin@rambler.ru
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
[3]Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки 19, Минск, 220072 Беларусь

Для развития спиновой электроники необходимо создание новых композитных материалов. В настоящее время, эти устройства основаны на структурах, состоящих из нанослоев, два из которых являются ферромагнитными, а третий, разделяющий их, представляет немагнитную прослойку. Создание таких многослойных структур связано с определенными технологическими трудностями. Поэтому существенный интерес представляют однослойные композитные материалы, в которых ферромагнитные нанокластеры располагаются в немагнитной матрице. В современной литературе эти материалы получили название гранулированных структур. В отсутствии магнитного поля угол между магнитными моментами ферромагнитных кластеров случаен, а при приложении магнитного поля их магнитные моменты выстраиваются вдоль поля, что и приводит к заметному изменению сопротивления. Величина магнитосопротивления пропорциональна величине внешнего магнитного поля, косинусу углов между магнитными моментами и количеству ферромагнитных кластеров [1]. Преимущества композитных материалов в том, что они более технологичны, однако для их создания необходимы исследования по поиску систем состоящих из фаз ферромагнетик, с температурой Кюри выше комнатной, и не магнетик. При этом важно, чтобы фазы не образовывали растворов между собой. По-видимому, для создания таких композитов оптимальными являются системы эвтектического типа, с ограниченной растворимостью компонентов.

Исследования по получению новых ферромагнетиков с высокими температурами Кюри и природы магнетизма в соединениях $A^{II}B^{IV}C^{V}_2$ допированных марганцем представлены в [2, 3]. Из результатов исследований установлено, что магнитные свойства в указанных материалах определяли нанокластеры пниктидов марганца, таких как MnP, MnAs или MnSb. В работах [4, 5] показано, что образцы соединений ZnGeAs2 и CdGeAs2 легированных Mn обладают значительными величинами магнетосопротивления, что подтверждало возможность возникновения эффекта гигантского магнитосопротивления (ГМС) в однослойных структурах.

В качестве объекта настоящего исследования был выбран композит, состоящий из фосфида цинка Zn_3P_2 и фосфида марганца MnP. Фосфид марганца - ферромагнетик с температурой Кюри 291 К, обладает значительным магнитокалорическим эффектом и перспективен как материал охлаждающих устройств [6]. Выбор в качестве объекта исследований Zn_3P_2 определялся тем, что он может быть получен в виде тонких пленок методом вакуум-термического испарения [7] и, следовательно, может рассматриваться как матрица для создания двумерных композиционных структур полупроводник – ферромагнетик. Синтез образцов Zn_3P_2 + MnP проводили, используя следующую реакцию: $3ZnP_2 + 4Mn = Zn_3P_2 + 4MnP$, что более эффективно, чем синтез из элементов из-за высокой летучести P, и как следствие этого отклонение от стехиометрии получаемых образцов.

Исходный порошок дифосфида цинка готовили из монокристаллов ZnP_2, выращенных по методике, представленной в работе [8]. Марганец был очищен двукратной сублимацией в вакууме. Навески помещались в двойные графитизированные кварцевые ампулы, которые откачивались до 10^{-2}Па и отпаивали. Общий вес навесок составлял 10 гр. В начале ампулы нагревали до температуры плавления ZnP_2 и выдерживали в течение 2 часов, потом температуру поднимали до температуры плавления Zn_3P_2, проводили вибрационное перемешивание расплава в течение 3 часов, а затем ампулы быстро охлаждали.

Идентификацию образцов проводили рентгенографическим методом с помощью дифрактометров ДРОН-2 и ДРОН-3 в CuKα (λ=0,154051нм) и CrKα (λ=0,228962нм) излучениях при комнатной температуре. Обработку данных осуществляли методами Ритвельда и Ле Бэйля при помощи программы FullProf.

Из рентгенофазового анализа установлено наличие только фаз MnP и Zn_3P_2. Соотношение фаз составляло 57% MnP и 43% Zn_3P_2, что хорошо совпадало с составом, рассчитанным из исходных навесок (56,92% MnP и 43,08% Zn_3P_2). Искровая масс-спектроскопия синтезированных образцов подтверждала данные РФА.

Магнитные свойства исследованы в температурном интервале 5-310К и магнитных полях индукцией 0,01-14Тл на вибрационном СКВИД магнитометре фирмы Криогеник.

Сопротивление образцов измеряли четырех зондовым методом при величине тока не выше 10 мА. Омические контакты образцов создавали методом пайки индием, применяя ультразвуковой паяльник УЗП-2 с генератором УЗГ-4.

Температурные зависимости намагниченности композита Zn_3P_2+MnP, измеренные в магнитных полях 0.01 и 0,1Т хорошо совпадают с зависимостями намагниченности характерными для фосфида марганца. При этом температура Кюри была близка к 290К.

На кривой намагниченности композита Zn_3P_2+MnP от величины магнитного поля 0-10Тл при 7К наблюдается узкий магнитный гистерезис, что характерно для поликристаллического фосфида марганца и объясняется метамагнитным состоянием MnP [5, 9]. Малая величина коэрцитивной силы, свидетельствует о наноразмерных включениях MnP в композите Zn_3P_2+MnP. Количественная оценка среднего размера ферромагнитных кластеров может быть выполнена, используя уравнение Бина-Ливингстона [10], связывающее средний размер ферромагнитных кластеров с константой магнитной кристаллографической анизотропии и критической температурой замерзания магнитных моментов ферромагнитных кластеров, как это было показано в работах [11, 12].

Образцы для измерений температурных зависимостей сопротивления и магнитосопротивления №1 и №2 были получены прессованием под давлением 6ГПа при комнатной температуре и при 400К, соответственно. Для образцов характерен металлический тип проводимости.

В образцах в зависимости от способа приготовления изменялась величина сопротивления. В образцах спрессованным при более высокой температуре практически в два раза падало сопротивление, что объясняется увеличением плотности образца. Результаты измерений магнетосопротивления образцов композита Zn_3P_2+MnP представлены на рис 1. Наблюдалось падение сопротивления с ростом величины магнитного поля, что указывает на спин-зависимый характер такого изменения и подтверждает возможность возникновения ГМС в гранулированных структурах. Для образца №1 изменение сопротивления ΔR/R 100% составляло 9,6 и 2.3%, а образца №2 изменение сопротивления ΔR/R 100% составляло 8,5 и 2.1%, соответственно при 7 и 270К в магнитном поле 14Тл. Такое значительное изменение сопротивления от величины магнитного поля свидетельствует о перспективности композита Zn_3P_2+MnP как материала спинтроники.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты №№13-03-00125_а и 12-03-21302 мол_а.

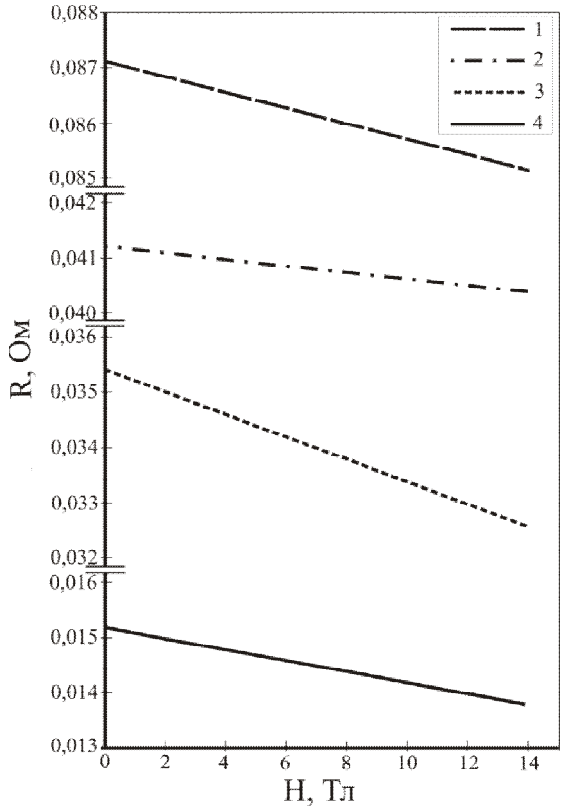


Рисунок 1 – Зависимость сопротивления от магнитного поля (1, 2 – образец №1 при 7 и 270К, соответственно; 3, 4 – образец №2 при 7 и 270К, соответственно)

[1] A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, M.J. Carey, A.P. Young, S. Zhang, F.E. Spada, F.T. Parker, A. Hutten, G. Thomas. Physical Review Letters **68** (25), 3745 (1992).
[2] В.М. Новоторцев, С.Ф. Маренкин, И.В. Федорченко, А.В. Кочура. ЖНХ. **55**, 11, 1868 (2010).
[3] M.V. Novotortsev, A.N. Kochura, S.F. Marenkin. Inorg. Mat. **46**, 13, 19 (2010).
[4] L. Kilanski, W. Dobrowolski, E. Dynowska, M. Wójcik, B.J. Kowalski, N. Nedelko, A. Ślawska-Waniewska, D.K. Maude, S.A. Varnavskiy, I.V. Fedorchenko, S.F. Marenkin. Solid State Comm. **151**, 870 (2011).
[5] L. Kilanski, M. Górska, W. Dobrowolski, E. Dynowska, M. Wójcik, B.J. Kowalski, J.R. Anderson, C.R. Rotundu, D.K. Maude, S.A. Varnavskiy, I.V. Fedorchenko, S.F. Marenkin. J. of Applied Physics **108**, 073925 (2010).
[6] M.S. Reis, R. Rubinger, N.A. Sobolev, M.A. Valente, K. Yamada, K. Sato, Y. Todate, A. Bouravleuv, P.J. von Ranke, S. Gama. Phys. Rev. B **77**, 104439 (2008).
[7] С.Ф. Маренкин, В.М. Трухан, Фосфиды, арсениды цинка и кадмия, Минск, А.Н. Вараксин (2010). 224 с.
[8] В.А. Якимович, В.М. Трухан. Неорганические материалы **34**, 11, 1292 (1998).
[9] J.A. Aitken, G.M. Tsoi, L.E. Wenger, S.L. Brock. Chem. Mater. **19**, 5272 (2007).
[10] C.P. Bean, J.D. Livngstone. J. Apl. Phys. **30**, S120 (1959).
[11] С.В. Труханов. ЖЭТФ. **127**, 1, 107. (2005).
[12] С.В. Труханов, А.В. Труханов, А.Н. Васильев, А.М. Балагуров, H. Szymczak. ЖЭТФ. **140,** 5, 942 (2011).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА МАГНИТОГРАНУЛИРОВАННЫХ СТРУКУТУР В СИСТЕМАХ ПОЛУПРОВОДНИК-ФЕРРОМАГНЕТИК

Маренкин С.Ф., Изотов А.Д., Новоторцев В.М.

ФГБУН «Институт Общей и Неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии наук», 119991, РФ, г. Москва, Ленинский просп, 31.
e-mail: izotov@igic.ras.ru marenkin@rambler.ru

Термин магнитогранулированные структуры широко используется в зарубежной литературе и означает композит, состоящий из ферромагнитных нанокластеров, располагающихся в немагнитной матрице. В настоящее время в качестве материалов устройств спинтроники используют сверхрешетки, состоящие из магнитных и немагнитных нанослоев. На таких сверхрешетках создают спиновые вентили и магнитную операционную память (MRAM). Эти устройства основаны на эффекте гигантского магнетосопротивления (ГМС). В работе [1] эффект ГМС был получен в структурах: диамагнетик - медь и ферромагнетик - кобальт. Магнетосопротивление в таких структурах (рис. 1.) зависит от концентрации магнитных нанокластеров, угла направленности их магнитных моментов и величины внешнего магнитного поля.

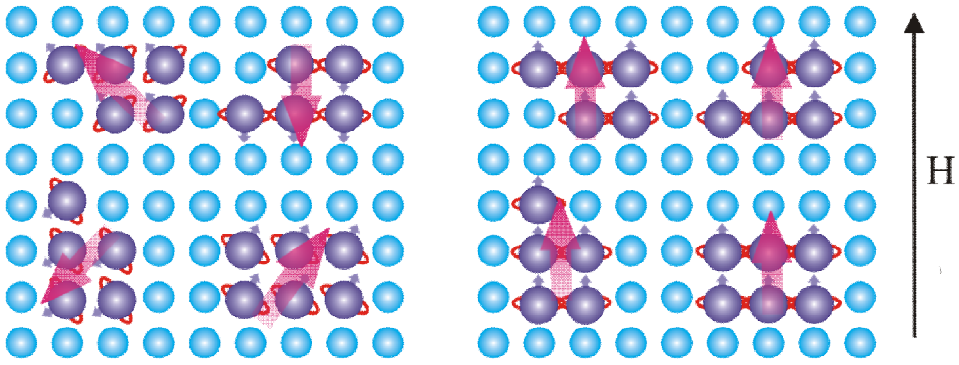


Рисунок 1 - Схема возникновения магнетосопротивления в магнитной гранулированной структуре, содержащей ферромагнитные нанокластеры в немагнитной матрице

На основе анализа проведенных ранее исследований были сформулированы основные требования по созданию магнитогранулированных структур: композит должен состоять из немагнитной матрицы с нанокластерами ферромагнетика, с высокой температурой Кюри (не ниже комнатной); граница раздела ферромагнетика и немагнетика должна быть стабильной; расстояние между ферромагнитными нанокластерами должно удовлетворять Гейзенберговскому виду, т.е. между ними должно быть межслойное взаимодействие; размер ферромагнитнитных нанокластеров должен соответствовать однодоменному состоянию.

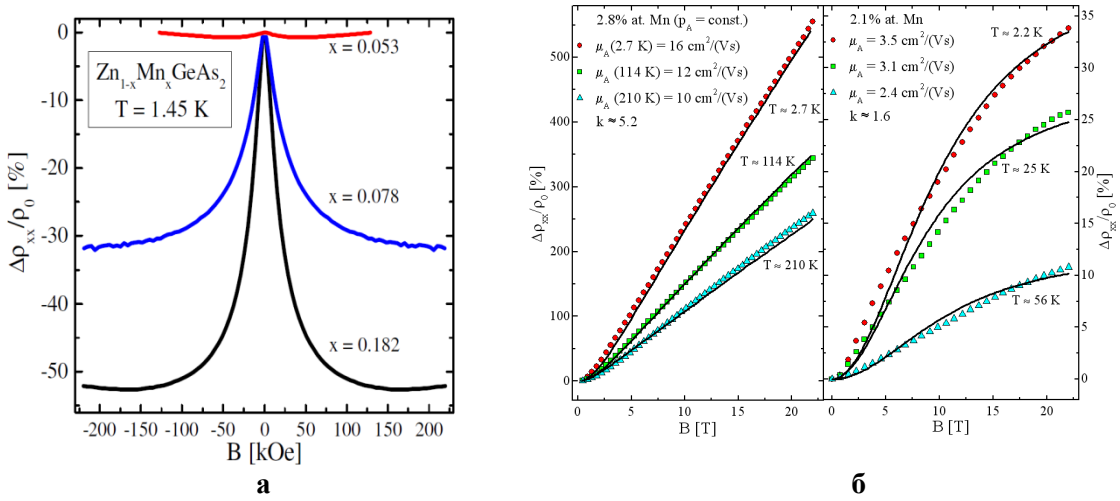
На основе этих требований были проведены исследования по созданию магнитогранулированных структур на трех типах систем: $A^{II}B^{IV}C^{V}_2$, $A^{III}C^{V}$ и $A^{II}_3C^{V}_2$ с соответствующими пниктидами марганца (MnP, MnAs, MnSb). В соединениях группы полупроводников $A^{II}B^{IV}C^{V}_2$, как показали наши работы [2, 3], при допировании их марганцем, образуются нанокластеры ферромагнитных пниктидов – MnC^{V} с T_C 280–500 К.

Исследования фазовых равновесий в системах A-B-C, где A - Zn, Cd; B - Si, Ge; C - P, As, Sb, показали, что соединения $A^{II}B^{IV}C^{V}_2$ могут быть синтезированы как путём

непосредственного сплавления чистых компонентов, так и по предполагаемым квазибинарным разрезам $B^{IV}C^{V}_2$-A^{II} и $A^{II}C^{V}_2$-B^{IV}. Синтез по разрезу $A^{II}C^{V}_2$-B^{IV} для рассматриваемой системы является оптимальным. Соединения $A^{II}C^{V}_2$ обладают значительно меньшим равновесным давлением пара компонентов пятой группы, что снижает риск переноса легколетучих компонентов из зоны реакции. Для ранее не изученных систем Zn-Si-As и Zn-Ge-As были исследованы разрезы $ZnAs_2$-Si и $ZnAs_2$-Ge [3]. Исследования подтвердили, что разрезы являются квазибинарными, образуют системы эвтектического типа, а соединения $ZnSiAs_2$ и $ZnGeAs_2$ обладают узкой зоной гомогенности, менее 1%.

Для получения ферромагнитных нанокластеров в $A^{II}B^{IV}C^{V}_2$ требуется введение Mn, превышающее предельную растворимость. При введении малых количеств марганца, он замещает преимущественно катионные позиции элемента второй группы, при этом образец приобретает парамагнитные свойства, тогда как при замещении обоих элементов катионной подрешетки, образцы становятся ферромагнитными. Для увеличения растворимости марганца образцы готовились как пересыщенные твердые растворы (скорость охлаждения 5-10°/с) по гипотетическому разрезу $A^{II}B^{IV}C^{V}_2$ — $MnB^{IV}C^{V}_2$.

На образцах $ZnGeAs_2$, измеренных в поле до 230 кЭ, был обнаружен эффект гигантского отрицательного магнитного сопротивления (рис.2а), который достигал более 50% при температуре 1,45 К. Для образцов $CdGeAs_2$ с содержанием арсенида марганца 2,1 и 2,8 мол. % эффект составлял более 250% при температуре 210 К (рис.2б.).



а **б**

Рисунок 2 - Эффект ГМС в поле 230 кЭ для $ZnGeAs_2$ с содержанием MnAs = 7,8 и 18,2 мол. %, : а - при Т=1,45 К; б - $CdGeAs_2$ с содержанием арсенида марганца 2,1 и 2,8 мол%

Комплексом методов физико–химического анализа построена фазовая диаграмма GaSb-MnSb и InSb-MnSb. Эвтектики в этих системах являются композиционными ферромагнетиками с температурой Кюри ~ 600 К. При малых значениях магнитного поля до 0,8 Т сопротивление в них резко падает, а при больших значениях медленно растет. Такое поведение наблюдается как при низких температурах 5 К, так и при 300 К. (рис.3) [4].

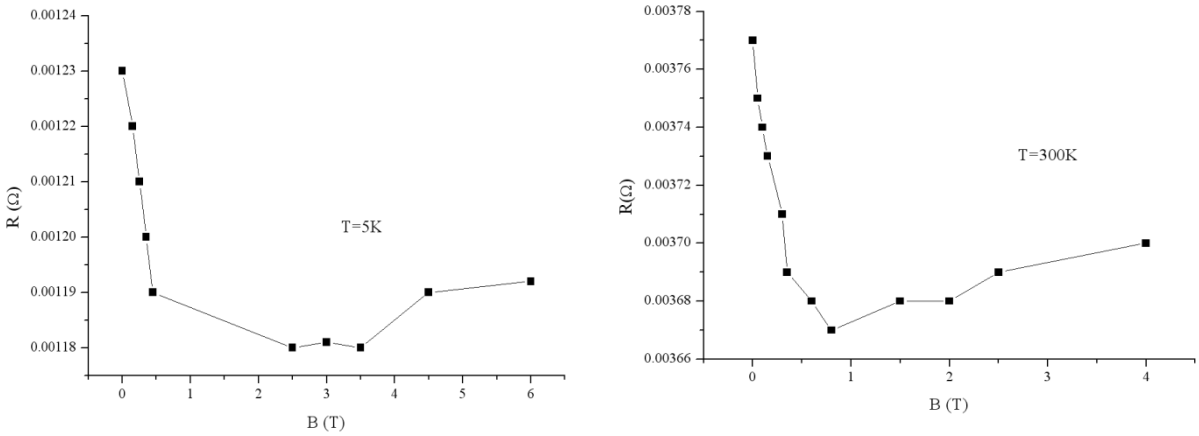


Рисунок 3 - Магнетосопротивление эвтектического сплава GaSb с MnSb состава 41мол% GaSb при Т=5 К (а) и при Т=300 К (б)

Для создания магнитогранулированных структур системы $A^{II}{}_3C^{V}{}_2$ –MnC^{V} имеют ряд технологических преимуществ. Они могут быть получены в виде тонких пленок методом вакуум-термического испарения. На основе фосфида цинка можно получить ферромагнитный композит Zn_3P_2+MnP с температурой Кюри 290 К. Исследование влияния магнитного поля (рис.4) показало, что сопротивление в композите с ростом величины магнитного поля падает [5].

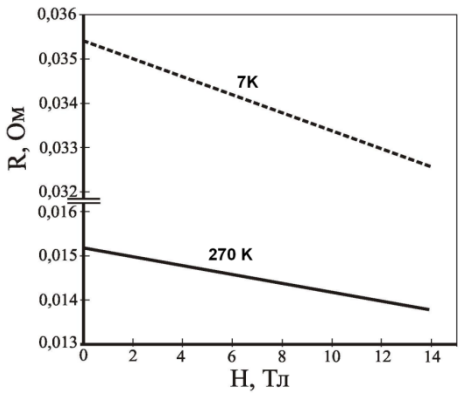


Рисунок 4 - Зависимость сопротивления от магнитного поля композита Zn_3P_2+MnP при 7 и 270 К

[1] A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, M.J. Carey, A.P. Young, F.E. Spada, F.T. Parker, A. Hutten. Physical Review Letters. **68**, 25, 3745 (1992).

[2] В.М. Новоторцев, С.Ф. Маренкин, А.В. Кочура, И.В. Федорченко. Журнал неорганической химии. **55**, 10, 1762 (2010).

[3] V.M. Novotortsev, A.V. Kochura, S.F. Marenkin. Inorganic materials. **46**, N13, 1421 (2010).

[4] С.Ф. Маренкин, В. М. Трухан С. В. Труханов, И. В. Федорченко, В. М. Новоторцев. Журнал неорганической химии. **58**, 11 (2013) (в печати)

[5] С.Ф. Маренкин, В. М. Трухан, И. В. Федорченко С. В. Труханов, Т.В. Шелковая. Неорганические материалы. **49**, 6, 545 (2013).

УЛЬТРАБЫСТРАЯ НЕТЕРМИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА НАМАГНИЧЕННОСТИ В ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ КОБАЛЬТ/ГРАНАТ

[1]Пашкевич М.В., [1]Новицкий Н.Н., [2]Maziewski A., [2]Stupakiewicz A.

[1]ГНПО "Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению",
220072, Беларусь, Минск, ул. П. Бровки 19, e-mail: novitski@ifttp.bas-net.by
[2]Laboratory of Magnetism, Faculty of Physics, University of Bialystok,
15-424, Poland, Bialystok, Lipowa 41

В последнее время большой интерес вызывают исследования, связанные с возбуждением прецессии намагниченности в гетероструктурах металл/железо-иттриевый гранат (ЖИГ) импульсами света и электрического тока [1]. Обычно возбуждение прецессии вектора намагниченности в металлах производится термическими методами в которых диссипация энергии перераспределяется посредством „электрон-фонон-спиновых" взаимодействий. Использование оптически прозрачных диэлектрических пленок граната позволяет избежать значительного температурного вклада, обусловленного поглощением мощных сверхбыстрых импульсов света. Пленки граната являются хорошо известным классом ферримагнетиков с широкой гаммой свойств, которые варьируются путем легирования магнитными и/или немагнитными ионами. Как пример, нетермическое управление намагниченностью через фотоиндуцированную магнитную анизотропию наблюдалось пленках в ЖИГ, легированных ионами Co, в которых фаза и амплитуда спиновой прецессии определялась поляризацией света [2]. Можно предположить, что осаждение тонких ферромагнитных пленок металлов на поверхность ЖИГ:Co может привести к новым особенностям в динамике вектора намагниченности за счет дополнительного эффективного магнитного поля тонких металлических пленок и/или сильного магнитостатического взаимодействия между тонкими пленками металлов и граната.

В настоящем докладе рассматриваются нетермические фотоиндуцированные процессы в пленках граната и ультратонких гетероструктурах Co/гранат в широком диапазоне частот спиновой прецессии от ГГц до ТГц. Используя фотомагнитный эффект, показано влияние линейной поляризации фемтосекундных импульсов лазера на индуцирование спиновой прецессии. В гетероструктурах Co/гранат продемонстрировано возбуждение ферромагнитной моды с различными частотами, зависящими от амплитуды и направления внешнего магнитного поля как в наноструктуре Co, так и в пленке граната.

Исследования проводились на тонких пленках граната состава $Y_2CaFe_{3.9}Co_{0.1}GeO_{12}$ (ЖИГ:Co) на подложках $Gd_3Ga_5O_{12}$ с ориентацией в плоскости (001). Поверхность пленки граната предварительно утонялась до требуемой толщины и одновременно подвергалась процессу суперфинишной планаризации до субнаноразмерной шероховатости (0,3 нм) методом двойного ионно-лучевого распыления посредством низкоэнергетических ионов кислорода (300-600 эВ). В результате на подготовленную новую поверхность участков граната заданной толщины осаждалась пленка Co толщиной 2 нм посредством распыления мишени кобальта ионами аргона в вакууме 10^{-2} Па. Для защиты гетероструктуры от окисления и проведения последующих экспериментов осаждалась пленка Au толщиной 4 нм. Далее методом взрывной литографии на поверхности граната формировались пиксели Au(4 нм)/Co(2нм) размером 20×20 мкм (рис. 1).

На полученных гетероструктурах проводились исследования магнитной анизотропии и процессов перемагничивания с использованием методов ферромагнитного резонанса и

магнитооптической магнетометрии эффектов Керра и Фарадея. В результате экспериментов обнаружено изменение магнитных свойств и магнитной анизотропии в гетероструктуре Co/ЖИГ:Co для участков пленки граната в диапазоне толщин 1-3 мкм. Показано также, что в гетероструктурах Co(2нм)/гранат (≤2,5 мкм) наблюдается сильное магнитостатическое взаимодействие, которое приводит к изменению периода и геометрии доменной структуры (рис. 1), а также процессов перемагничивания вблизи коэрцитивного поля (вставка к рис.1) [3].

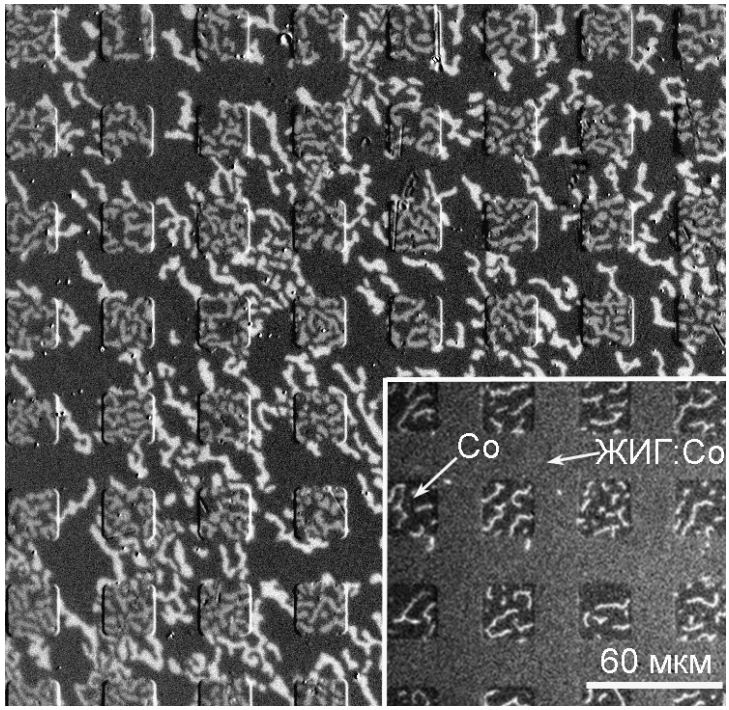


Рисунок 1 - Влияние пленки Co толщиной 2 нм, сформированной в ввиде пикселей 20×20 мкм, на доменную структуру граната (без магнитного поля). На вставке показана доменная структура в перпендикулярном магнитном поле 40 Э.

Измерения сверхбыстрой динамики намагниченности с высоким временным разрешением проводились двухлучевым методом «накачка-зондирование» (pump-probe) на длине волны 800 нм. В результате взаимодействия фемтосекундных импульсов света с пленкой граната наблюдалась динамика намагниченности, связанная с фотоиндуцированной магнитной анизотропией, направление которой определялось поляризацией луча накачки, а амплитуда - мощностью света. Максимум амплитуды прецессии намагниченности достигался в случае линейной поляризации луча накачки вдоль оси [100], а в случае поляризации вдоль оси [110] – амплитуда стремилась к нулю. В пленках граната при ортогональных поляризациях луча накачки вдоль осей [100] и [010] вектор намагниченности прецессирует в противофазе (рис. 2а). Это доказывает, что фотоиндуцированная динамика намагниченности в исследуемых пленках граната имеет нетермическую природу. Однако в случае гетероструктур Co/ЖИГ:Co фаза прецессии вектора намагниченности для ортогональных поляризаций луча накачки практически не изменяется (рис. 2б). Так как в этом случае частота прецессии намагниченности как в гетероструктуре Co/гранат, так и в гранате практически не меняется, то можно сделать вывод, что возбуждение спиновой прецессии наблюдается непосредственно от пленки граната. Следовательно, мы получили новую возможность нетеплового управления фазой спиновой прецессии в диэлектрической пленке ферримагнетика, используя ее взаимодействие с нанесенной наноструктурой Co.

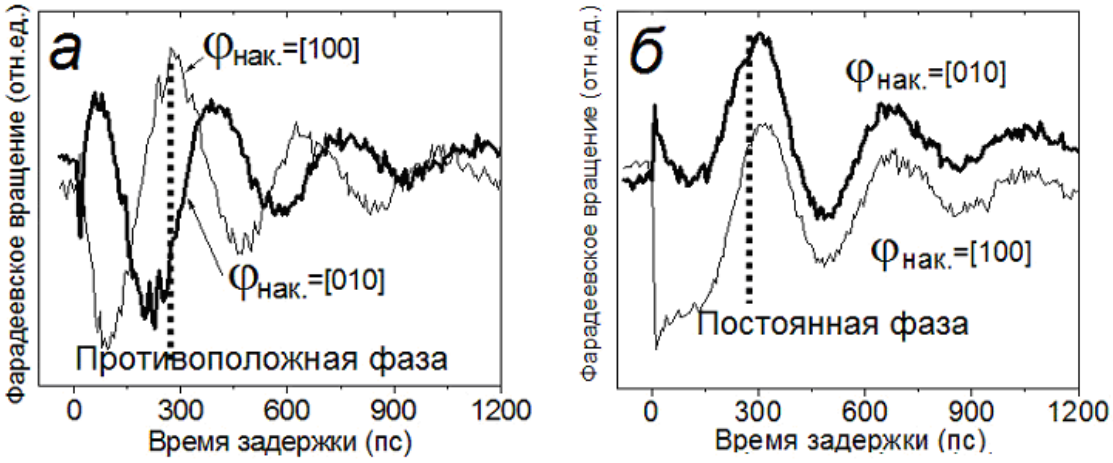


Рисунок 2 - Сверхбыстрая динамика вектора намагниченности в пленке ЖИГ:Co (а) и гетероструктуре Co/ЖИГ:Co (б).

На примере гетероструктуры Co(2нм)/ЖИГ:Co(1,8мкм) продемонстрирована возможность фотоиндуцированной модуляции спиновой прецессии [4] воздействием внешнего магнитного поля. Полученный эффект модуляции обусловлен двумя вкладами прецессии намагниченности с разными частотами, отличными приблизительно в два раза по величине. Эти частоты соответствуют ферромагнитным модам отдельных слоев пленок Co и граната. Получено хорошее соответсвие экспериментальных результатов с предложенной феноменологической моделью. Также продемонстрирована возможность возбуждения динамики вектора намагниченности непосредственно в наноструктуре кобальта.

В результате исследований сверхбыстрой динамики с разрешением 1,4 фс в начальном временном диапазоне до 20 пс обнаружена в пленках граната и гетероструктурах Co/гранат дополнительная мода осциляции с частотой 3,34 ТГц. Данная мода зависит от линейной поляризации луча накачки, однако не зависит от длины волны луча накачки и амплитуды внешнего магнитного поля. Это означает, что данная мода может быть связана с обменным резонансом типа „Каплан-Киттеля” между окраэдрическими и тетраэдрическаими подрешетками в матрице граната. Столь высокая частота может быть обусловлена достаточно сильной обменной константой [5] и небольшим значением разности намагниченности насыщения в подрешетках, которая составляет 90 Гс.

Таким образом, мы продемонстрировали возможность нетеплового управления вектором намагниченности в гетероструктурах Co/ЖИГ:Co в разных условиях, включающих изменение частототы и фазы прецессии, используя фотомагнитный эффект, индуцируемый фемтосекундными импульсами света. Полученные результаты открывают новые возможности применения рассмотренных „фотомагнитных гетероструктур” в качестве модельных для проектирования спинтронных устройств со сверхбыстрой памятью.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (проекты № Ф12Р–020, №Ф12Р–141 и №Ф12Р–142), а также проекта SYMPHONY в рамках Foundation for Polish Science Team Programme co-financed by OPIE 2007-2013.

[1] S.O. Demokritov, A.N. Slavin, Magnonics, Topics in Applied Physics **125** (2013);
[2] F. Atoneche, A.M. Kalashnikova, A.V. Kimel, *et al*., Phys. Rev. B **81**, 214440 (2010);
[3] M. Pashkevich, A. Stupakiewicz, A. Kirilyuk, *et al.*, J. Appl. Phys. **111**, 023913 (2012);
[4] A. Stupakiewicz, M. Pashkevich, A. Maziewski, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **101**, 262406 (2012);
[5] A.C. Gerhardstein, P.E. Wigen, S.L. Blank, Phys. Rev. B **18**, 2218 (1978).

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ ФЕРРИТОВ $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$

[1]У Цзэ, [1]Башкиров Л.А., [2]Труханов С.В., [2]Лобановский Л.С.,[2] Галяс А.И., [3]Слонская С.В.

[1]Белорусский государственный технологический университет,
220050 РБ г. Минск, ул Свердлова 13а, e-mail: bashkirov@bstu.unibel.by
[2]Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
220072 РБ г. Минск, ул. П. Бровки, 19
[3]Белорусский государственный аграрный технический университет,
220023 РБ г. Минск, пр. Независимости, 99

Феррит стронция $SrFe_{12}O_{19}$ со структурой магнетоплюмбита является одноосным ферримагнетиком, имеет большую величину коэрцитивной силы (H_c) и широко используется для изготовления постоянных керамических магнитов [1-3]. В работе [4] показано, что в системе $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ частичное замещение ионов стронция Sr^{2+} ионами La^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} до $x = 0,2$ приводит к уменьшению намагниченности, но одновременно с этим происходит увеличение поля анизотропии, что позволяет из твердого раствора $Sr_{0,8}La_{0,2}Fe_{11,8}Co_{0,2}O_{19}$ изготавливать анизотропные постоянные магниты с величиной $(BH)_{max} = 38,4$ кДж/м^3.

В настоящей работе проведен синтез ферритов системы $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ ($0 \le x \le 0,5$) и изучены их кристаллическая структура, намагниченность насыщения, остаточная намагниченность и коэрцитивная сила.

Твердофазным методом на воздухе при 1473 К были получены образцы ферритов $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ ($x = 0$; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5). Удельная намагниченность и петли магнитного гистерезиса образцов ферритов были измерены вибрационным методом на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd London, 41S) в магнитом поле до 14 Тл при температурах 5 и 300 К.

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы с $x < 0,2$ были однофазными, а при $0,2 \le x \le 0,5$, кроме основной фазы со структурой магнетоплюмбита, содержали также фазу α-Fe_2O_3, количество которой постепенно увеличивалось при повышении x до 0,5, и в образцах с $0,3 \le x \le 0,5$ в небольшом количестве присутствовали также фазы $SmFeO_3$, $CoFe_2O_4$ и Sm_2O_3. Это показывает, что предельная величина степени замещения x ионов Sr^{2+}, Fe^{3+} ионами Sm^{3+}, Co^{2+} в феррите $SrFe_{12}O_{19}$ при 1473 К чуть меньше 0,2. Анализ литературных данных показывает, что в системах $Sr_{1-x}Ln_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ предельное значение степени замещения ионов Bi^{3+} в $BiFeO_3$ ионами редкоземельного элемента Ln^{3+} тем меньше, чем меньше ионный радиус Ln^{3+}. Так в ряду La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+} постепенно уменьшается ионный радиус редкоземельного элемента и постепенно уменьшается предельная величина степени замещения x от $x > 0,4$ для $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$, до $0,3 < x < 0,4$ для $Sr_{1-x}Pr_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$, $x < 0,3$ для $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ и $x < 0,2$ для $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$.

Полученные для образцов ферритов $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ ($0 \le x \le 0,5$) температурные зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{уд}$), измеренной методом Фарадея в магнитном поле 0,86 Тл в интервале температур 77-900 К, позволили определить температуру Кюри (T_c) этих ферритов. Установлено, что увеличение параметра x состава образцов $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ сначала приводит к незначительному уменьшению температуры Кюри от 735 К для $SrFe_{12}O_{19}$ до 727 К для образцов с $x = 0,1$; 0,2, а при дальнейшем увеличении x до 0,5 она немного возрастает и для образцов с $x = 0,3$; 0,4; 0,5 равна 731, 731 и 735 К соответственно.

На рисунке 1 в качестве примера приведены петли гистерезиса удельной намагниченности для $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ с x=0 (рис. 1*а*), x=0,1 (рис. 1*б*), полученные при температуре 5 K в магнитных полях до 10 Тл. Подобные петли гистерезиса удельной намагниченности при температурах 5 и 300 K в магнитных полях до 14 Тл получены и для ферритов $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ с x = 0,2; 0,3; 0,4;0,5, но на рисунке 2 для ферритов с x = 0,2; 0,3 для наглядности они приведены лишь для магнитных полей до 3 Тл.

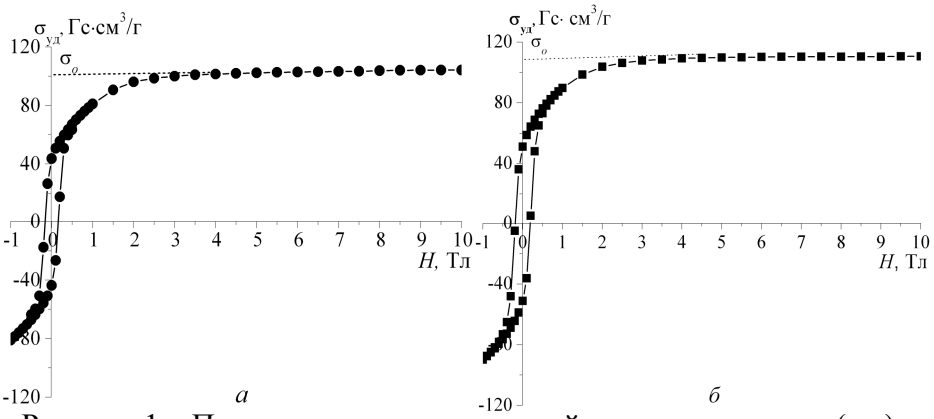


Рисунок 1 – Петли гистерезиса удельной намагниченности ($\sigma_{уд}$) при температуре 5 K для $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ при x=0 (*а*); 0,1 (*б*)

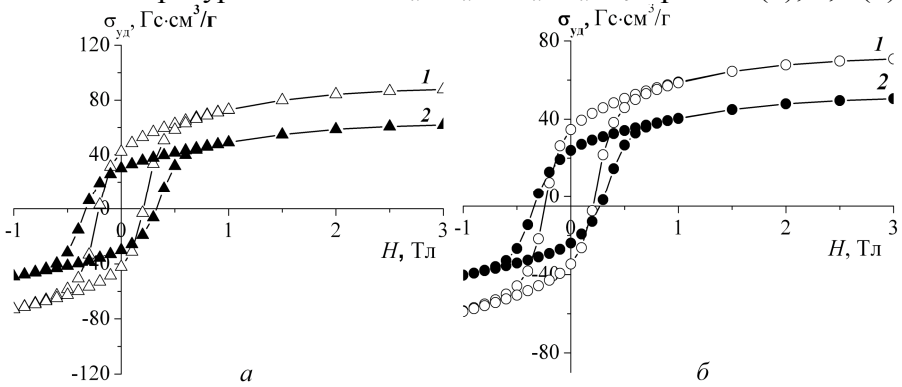


Рисунок 2 – Петли гистерезиса удельной намагниченности ($\sigma_{уд}$) при температурах 5 K (*1*) и 300 K (*2*) для $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ при x=0,2 (*а*);

Видно, что намагниченность насыщения этих ферритов достигается в полях около 3 Тл, выше которых происходит небольшое безгистерезисное возрастание намагниченности за счет парапроцесса. По полученным петлям магнитного гистерезиса были определены удельная самопроизвольная намагниченность (σ_o), удельная намагниченность насыщения (σ_s), удельная остаточная намагниченность (σ_r) и коэрцитивная сила ${}_{\sigma}H_c$. По формуле:

$$n_o = \frac{\sigma_o \cdot M}{5585},$$

где M – молярная масса соответствующего феррита, 5585 – величина, равная произведению магнетона Бора (μ_B) на число Авогадро, для ферритов $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ с $x \leq 0{,}2$ рассчитаны самопроизвольная намагниченность (n_o) и намагниченность насыщения (n_s), выраженные в магнетонах Бора на одну формульную единицу феррита. Полученные значения n_o, n_s, ${}_{\sigma}H_c$, для ферритов системы $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$, при 5 и 300 K приведены в табл. Данные, приведенные в табл., показывают, что зависимости n_o от x при 5 и 300 K имеют максимум при x = 0,1, для которого величина n_o при 5 K равна 20,86 μ_B, т.е. на 0,86 μ_B больше теоретической величины 20 μ_B для феррита $SrFe_{12}O_{19}$ при температуре 0 K [1, 3]. В соответствии с двухподрешеточной моделью Гортера [5], величина самопроизвольной

намагниченности n_o при температуре 0 К для феррита $SrFe_{12}O_{19}$ определяется разницей магнитных моментов двух антиферромагнитно ориентированных подрешеток B и A, в которых расположены соответственно 8 и 4 иона Fe^{3+}, магнитный момент которого в высокоспиновом состоянии равен 5 μ_B, и $n_o = (8 - 4)\times 5 = 20\ \mu_B$. Увеличение самопроизвольной намагниченности (n_o) для феррита с $x = 0{,}1$ на 0,86 μ_B по сравнению с теоретической величиной n_o для $SrFe_{12}O_{19}$ показывает, что ионы Co^{2+}, магнитный момент которых в высокоспиновом состоянии равен 3 μ_B, располагаются в A- подрешетке.

Таблица – Удельная самопроизвольная намагниченность (σ_o), удельная намагниченность насыщения (σ_s), самопроизвольная намагниченность одной формульной единицы (n_o), удельная остаточная намагниченность (σ_r), намагниченность насыщения (n_s) одной формульной единицы, коэрцитивная сила ($_\sigma H_c$) образцов ферритов $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ при 5 и 300 К

x	T = 5 K						T = 300 K				
	σ_o, Гс·см^3/г	n_o, μ_B	σ_s, Гс·см^3/г	n_s,, μ_B	σ_r, Гс·см^3/г	$_\sigma H_c$, кА/м	n_o, μ_B	σ_s, Гс·см^3/г	n_s, μ_B	σ_r, Гс·см^3/г	$_\sigma H_c$, кА/м
0	100,84	19,17	100,03	19,02	43,70	127,3	12,91	67,12	12,76	33,03	252,6
0,1	109,04	20,86	107,84	20,63	51,10	149,4	13,91	68,38	13,08	33,98	277,7
0,2	89,10	17,15	87,75	16,89	42,30	165,5	12,05	61,72	11,88	30,06	261,9
0,3	71,57		70,74		34,57	179,2		50,45		23,92	246,9
0,4	73,06		72,30		35,29	167,3		51,91		23,79	215,8
0,5	62,64		62,28		31,79	184,5		41,16		18,05	185,7

Если предположить, что магнитные моменты ионов Co^{2+} в A-подрешетке направлены антипараллельно магнитным моментам ионов Fe^{3+} этой подрешетки, то величина n_o твердого раствора $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ с $x = 0{,}1$ определяется формулой $n_o = (8\times 5)–(3{,}9\times 5–0{,}1\times 3) = 20{,}8\ \mu_B$. Отсюда следует, что теоретически рассчитанная величина $n_o = 20{,}8\ \mu_B$ для феррита с $x = 0{,}1$ практически равна экспериментально полученному значению $n_o = 20{,}86\ \mu_B$ (таб.). Это подтверждает сделанное нами предположение об антипараллельной ориентации магнитных моментов ионов Co^{2+} и Fe^{3+}, расположенных в A-подрешетке твердого раствора $Sr_{0,9}Sm_{0,1}Fe_{11,9}Co_{0,1}O_{19}$. При этом предполагается, что при температуре 5 К магнитное упорядочение ионов Sm^{3+} в нулевом магнитном поле отсутствует и их присутствие в феррите с $x = 0{,}1$ не влияет на величину n_o. Приведенные в таблице величины коэрцитивной силы ($_\sigma H_c$) исследованных ферритов $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}(0 \le x \le 0{,}5)$ показывают, что коэрцитивная сила ($_\sigma H_c$) этих ферритов при 5 К меньше, чем при 300 К. При этом следует отметить, что для твердого раствора $Sr_{1-x}Sm_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ с $x = 0{,}1$ при 300 К значения самопроизвольной намагниченности (n_o) и коэрцитивной силы ($_\sigma H_c$) на 2,5 и 9,9% соответственно большие, чем для базового феррита $SrFe_{12}O_{19}$, что указывает на его перспективность применения для изготовления постоянных магнитов с улучшенными магнитными параметрами.

[1] Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практическое применение. М.: ИЛ. (1962) 504 с.

[2] Летюк Л.М., Балбашов А.М., Круточин Д.Г., Гончар А.В. Технология производства материалов магнитоэлектроники. М.: Металлургия (1994) 415 с.

[3] Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир **2** (1976) 504 с.

[4] Obara J., Yamamoto H. J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy **47**, 796 (2000).

[5] Гортер Е.В. УФН **57**, 279 (1955).

ФОРМИРОВАНИЕ И ПРОЦЕССИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ПЛЕНОК НА А3В5 ПОДЛОЖКАХ ДЛЯ ПРИБОРНЫХ СТРУКТУР КОМНАТНОТЕМПЕРАТУРНОЙ СПИНТРОНИКИ

Стогний А.И.

ГНПО “Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению”,
220072, Беларусь, Минск, ул. П. Бровки 19, e-mail: stognij@ifttp.bas-net.by

В свое время академик Н.Н. Сирота отмечал: «Структура, физические свойства кристаллов, в том числе полупроводников и полуметаллов, определяются характером и энергией межатомного взаимодействия. Широко распространенную зонную теорию твердого тела в этой связи можно рассматривать лишь как элемент общей теории химической связи» (УФН, 108, с.765,1972). Эти слова приобретают особую актуальность при рассмотрении проблемы синтеза комнатнотемпературных разбавленных магнитных полупроводников на коммерческих подложках микроэлектроники, где, к сожалению, физико-химический анализ играет второстепенную роль по сравнению с рутинным рассмотрением комбинаций магнитных и немагнитных материалов, доступных для используемых экспериментальных методик [1]. В результате гомогенные магнитные полупроводники в виде пленок на подложках при комнатной температуре не получены до настоящего времени, в том числе из-за несовместимости компонентов и нестабильности свойств в условиях функционирования. С другой стороны, обращение к наноразмерным гетероструктурам типа пленок Co толщиной 1.5…3нм и многослойных пленок Co(2…4нм)/TiO_2(4…6нм), которые по основным своим свойствам близки к свойствам массивных аналогов, позволило получить ряд интересных для спинтроники результатов [например,2,3]. Однако требование согласования условий токопрохождения на интерфейсе за счет минимизации толщины магнитной составляющей гетероструктуры привело к нестабильному функционированию приборных структур в нормальных условиях. Так, слой Co толщиной 2нм характеризуется шириной линии ФМР близкой к табличному значению, но имеет среднее между полуметаллом и высоколегированным полупроводником поверхностное сопротивление (рис.1, слева). На рис.1(справа) приведена прямая ветвь вольт-амперной характеристики при нормальных условиях диодной структуры на основе этого слоя на высоколегированной подложке GaAs. Видно, что на рабочем восходящем участке магнитосопротивление составляет десятки процентов, но тепловой дрейф ветви перекрывает это значение в течение 100мин.

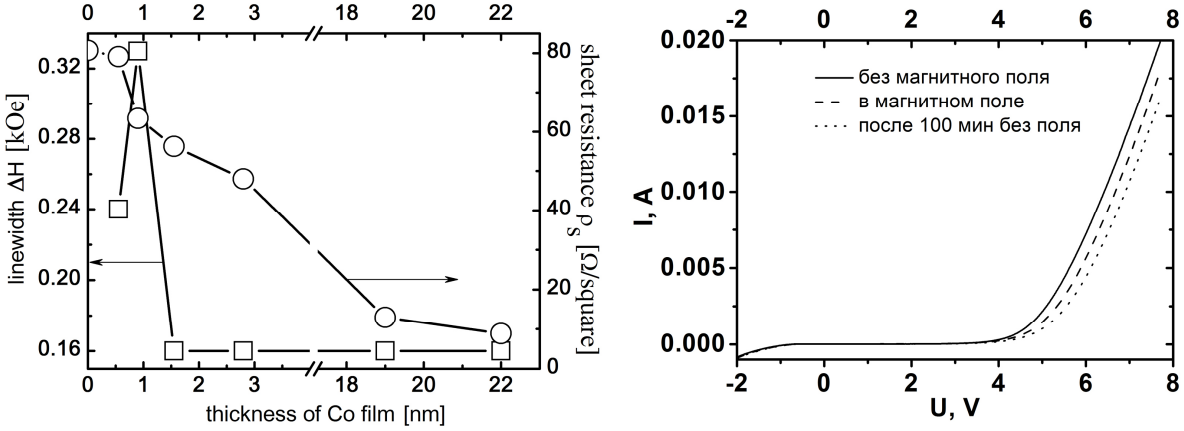


Рисунок 1 – магнитные и электрические свойства нанослоя Co на подложке GaAs

Метод ионно-лучевого сораспыления Co и SiO_2, который на первом этапе применялся с простой целью однородного дополнения металла диэлектриком для повышения сопротивления магнитной гетероструктуры, привел к получению гранулированных неоднородных пленок Co-SiO_x, обладающих новыми ферромагнитными и полупроводниковыми свойствами на подложках GaAs в условиях протекания тока [например, 4,5]. Это позволило впервые изготовить и начать исследование транзисторных структур на основе HEMT-эпитаксиальных структур GaAs-AlGaAs с магнитоуправляемым затвором Co-SiO_x. (рис.2,3). Стойкость и стабильность свойств материалов затвора (наиболее критические параметры) были обеспечены высокоэнергетическим характером осаждения слоев в режиме самооблучения адатомов при ионном распылении, а также тонкой подгонкой промежутка «затвор-двумерный электронный газ» методом медленного ионного распыления.

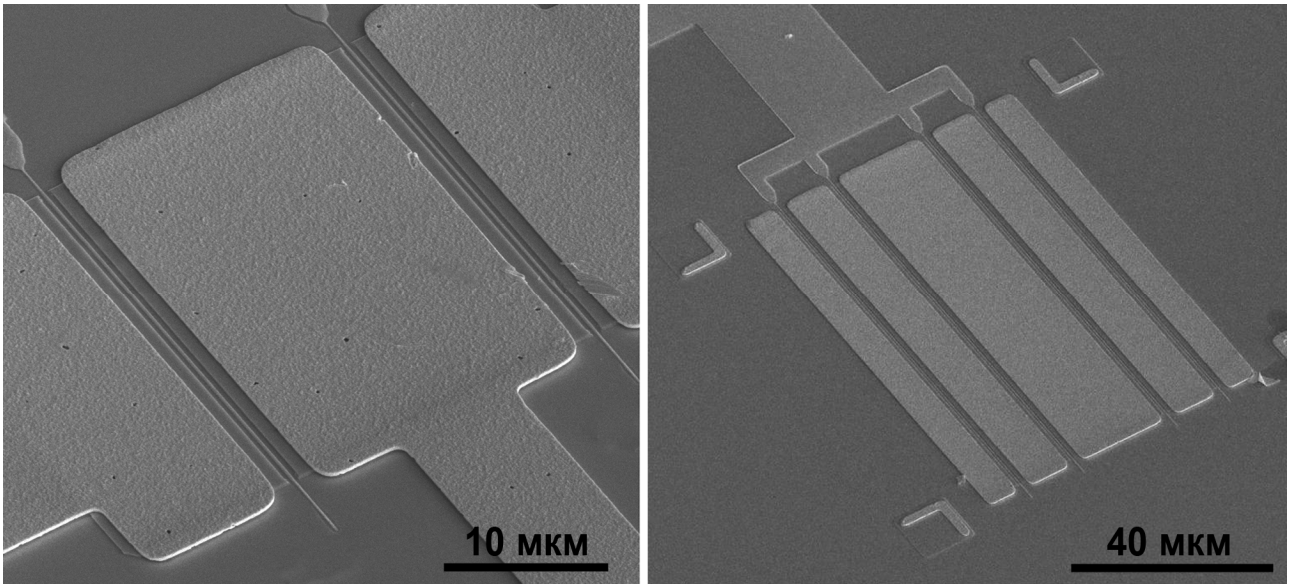


Рисунок 2 – топология полевых транзисторных структур с двухпальчиковым (слева) и четырехпальчиковым (справа) затворами 2х100мкм Au(40нм)/Co-SiO_x (40нм)

На рис.3 показаны стандартные зависимости тока стока от напряжения между истоком и стоком при открывании затвора подачей положительного потенциала относительно истока. В случае однопальчикового затвора характеристики имеют характерный участок насыщения (рис.3, слева), а двухпальчикового- нет, причем при меньших токах протекания в аналогичных условиях (рис.3, справа). Указанные режимы являются новыми для полевых транзисторных структур и связаны со сложным взаимодействием собственных магнитных полей затвора с протекающим в канале токами и индуцированными ими магнитными полями. Исследование этих структур продолжается, выяснено, что ширина канала должна быть увеличена до нескольких микрометров, а сам затвор- укорочен. В докладе будут представлены результаты аналогичной разработки на базе эпитаксии GaN-AlGaN. Сложность работы с эпитаксиальными структурами на основе нитрида галлия обусловлена значительной плотностью дефектов роста. В нашем случае предложена оригинальная методика их пострстового заращивания и уже сформированы затворы рассмотренной конструкции на свидетелях, стабильные в условиях электро- и термоциклирования. Однако установлено [4,5], что гранулированные пленки Co-SiO_x обладают существенными недостатками, ограничивающими их серийное применение в спинтронике– неоднородностью структуры по толщине и дельта-образной зависимостью от состава.

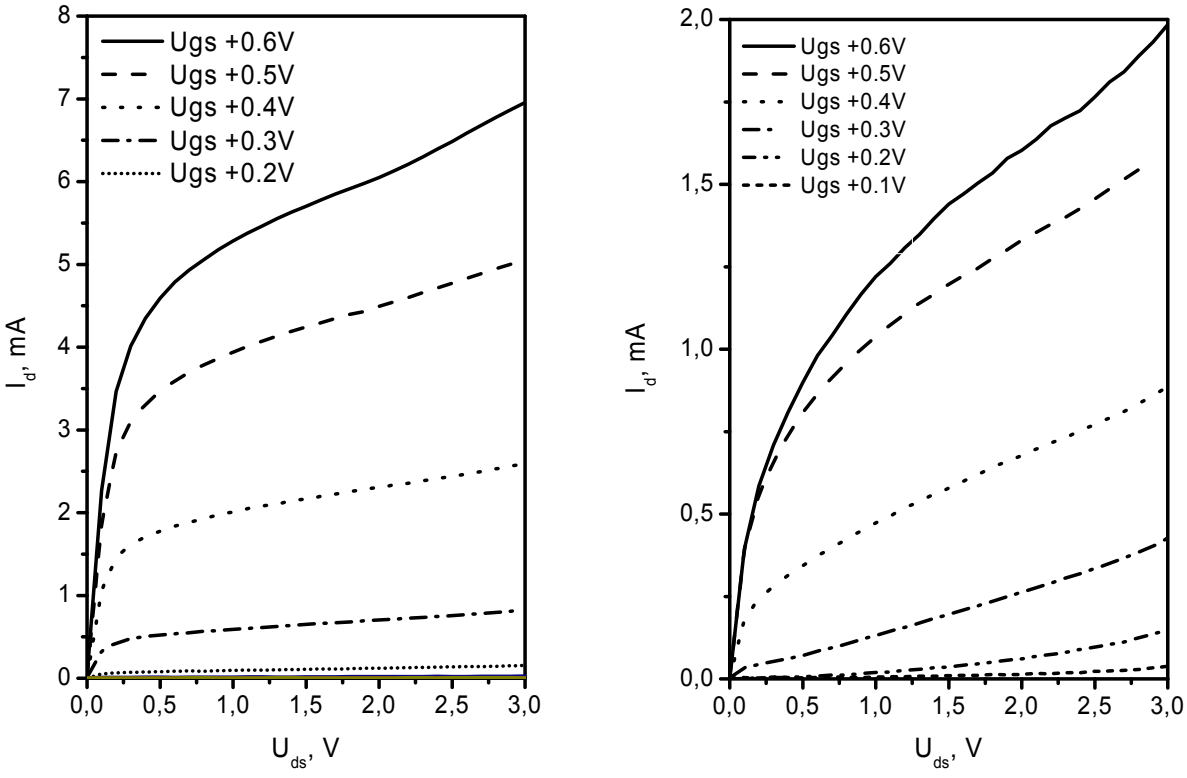


Рисунок 3 – характеристики транзисторных структур с однопальчиковым затвором 1x100мкм(слева) и двухпальчиковым затвором 2x100мкм(справа) Au(40нм)/Co-SiO_2 (40нм)

Поэтому проблема воспроизводимости свойств структур с Co-SiO_x от партии к партии имеет первостепенное значение, а процент выхода годных не превышает 10%. В этом плане более перспективным представляется использование пленок феррит-шпинелей состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$[1]. Они характеризуются температурой Кюри более 440К, прозрачные в видимой области, имеют высокие магнитные характеристики и обладают достаточной проводимостью для использования в структурах спинтроники. Недостатком шпинелей $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ является температура кристаллизации выше 900С и необходимость согласования неэпитаксиальных режимов роста, которые частично преодолены при синтезе пленок на GaN с подслоем AlO_x.

Материалы доклада получены при частичной финансовой поддержке БРФФИ (проекты № Ф12Р–020, №Ф12Р–141 и №Ф12Р–142).

[1] Г.Д. Нипан, А.И. Стогний, В.А. Кецко, Успехи химии 81, с. 458–475 (2012).
[2] Стогний А.И., Пашкевич М.В., Новицкий Н.Н и др. Неорганические материалы 45, с. 1323–1329 (2009).
[3] Murzina T.V., Shebarshin A.V., Maidykovski A.I. et al. Thin Solid Films 517, p. 5918–5921 (2009).
[4] L.V. Lutsev, A.I. Stognij, and N.N. Novitskii PHYSICAL REVIEW B 80, 184423 (2009).
[5] V.A. Ukleev, N.A. Grigoryeva, E.A. Dyadkina et al.PHYSICAL REVIEW B 86, 134424 (2012).

МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В ТВЁРДЫХ РАСТВОРАХ $Gd_xMn_{1-x}S$

[1]Аплеснин С.С., [1]Ситников М.Н., [2]Соколов В.В., [2]Пичугин А.Ю.

[1]Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, ул. Красноярский раб.,31, Красноярск, 660014 email: kineru@mail.ru
[2]Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090

Магнитные полупроводники на основе сульфида марганца являются потенциальными объектами для применения материалов в спинтронике [1]. Для этого материалы должны обладать магниторезистивным эффектом, который возникает, как правило при учете спиновых степеней свободы [2]. В результате обменного взаимодействия между спинами локализованных и делокализованных электронов можно управлять транспортными характеристиками при изменении магнитной структуры. Можно ли управлять транспортными характеристиками в отсутствие спинового порядка в парамагнитной области? В соединениях, содержащих 3d и 4f элементы, электроны обладают орбитальными степенями свободы и в результате взаимодействия с упругой решеткой могут находится в частично локализованном состоянии.

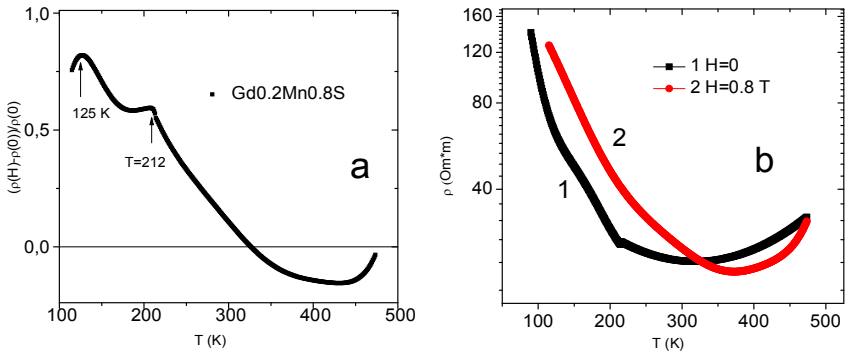


Рисунок 1- Изменение в магнитном поле H=0.8 удельного электросопротивления T(a); зависимость электросопротивления от температуры в полях H=0 (1), 0.8 T (2) (b)

Цель данной работы установить магниторезистивные эффекты в отсутствие спинового порядка и определить область параметров с максимальной магнитоэлектрической связью.

Изучение кристаллической структуры полученных образцов проведено при комнатной температуре в монохроматическом CuK_α-излучении на рентгеновской установке ДРОН-3. Согласно данным рентгеноструктурного анализа образцы $Gd_XMn_{1-X}S$ ($0{,}04 \le X \le 0{,}25$) имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку типа NaCl, характерную для α-MnS. С увеличением степени катионного замещения X параметр элементарной ячейки a растет от 0,522 нм для α-MnS до 0,532 нм для $Gd_{0,3}Mn_{0,7}S$ в соответствии с возрастанием ионного радиуса замещающего элемента (r = 0,83Å для Mn, r = 0,94Å для Gd).

Для трех составов GdxMn1-xS (x=0.1, 0.15. 0.2) в области протекания ионов гадолиния по решетке проведены измерения электрического сопротивления двух- и четырехконтактным методом в области температур 80 K < T < 600 K без магнитного поля и в магнитном поле H=0.8 Тл. Для состава с x=0.1 температурная зависимость сопротивления имеет типичный вид примесного полупроводника и для T > 500 K сопротивление не зависит от температуры. Трехвалентные ионы гадолиния образуют донорный уровень, который

находится вблизи дна зоны проводимости. При нагревании концентрация электронов на Gd^{3+} уменьшается и происходит « вымораживание" примесного уровня, в то время как подвижность носителей тока достигает максимальной величины.

В магнитном поле сопротивление увеличивается на несколько процентов в интервале температур 100 К < Т < 300 К и при дальнейшем нагревании магнитосопротивление резко возрастает и достигает величины 110% в окрестности Т=400 К.

В случае протекания ионов гадолиния по ГЦК решетке для X> Xc =0.16 удельное сопротивление при Т=300 К уменьшается в 10^8 раз. Зависимость сопротивления от температуры имеет минимум при Т=300 К, проходит через максимум при Т=500 К для состава с Х=0.2. В магнитном поле эти температуры сдвигаются в область высоких температур. Температурные зависимости удельного сопротивления представлены на Рис.1. Магнитосопротивление $\delta = (\rho(H)-\rho(0))/\rho(0)$ обнаруживает максимум в области температуры перехода в магнитоупорядоченную фазу и меняет знак с положительного на отрицательный при Т=320 К.

В интервале температур 380К-450 К магнитосопротивление по модулю имеет наибольшее значение и теплоемкость также обнаруживает широкий максимум [3]. Магниторезистивный эффект в области высоких температур обусловлен электронами Gd^{3+}, у которого один электрон находится в суперпозиции квантовых 5d и 4f состояний с термом ^6P_J. В ГЦК решетке электрон вырожден по t2g состояниям и это вырождение снимается в результате взаимодействия с упругими модами колебаний октаэдра, т.е. динамического эффекта Яна-Теллера. Это приводит к образованию орбитального порядка, типа орбитального стекла или орбитальной жидкости с развитым ближним порядком при температуре T_2 . Во внешнем магнитном поле орбитальные моменты этих областей выстраиваются по полю и в следствие обменного взаимодействия между локализованными и делокализованными электронами подвижность носителей тока увеличивается, а сопротивление уменьшается. При понижении температуры динамический эффект Яна-Теллера переходит в статический с образованием зарядового состояния при T_1. В области этой температуры меняется тип проводимости с поляронного на прыжковый тип. Перенос заряда можно описать в модели Андерсона со случайным распределением потенциальных ям и барьеров. Вероятность туннелирования электронов между потенциальными ямами описывается экспоненциальной функцией от высоты потенциального барьера. Орбитальные моменты заморожены и ориентированы случайным образом в потенциальных ямах. Внешнее магнитное поле смещает уровни энергии электронов в потенциальных ямах и высота энергетического барьера увеличивается, что приводит к росту сопротивления.

Итак, протекание ионов гадолиния по ГЦК решетке не приводит к металлическому типу проводимости. В твердых растворах $Gd_xMn_{1-x}S$ для всех составов наблюдается магниторезистивные эффекты в области высоких температур при Т > 300 К, которые объясняются орбитальными степенями свободы электрона.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №12-02-00125_а; РФФИ № 13-02-98015 р_сибирь_а;

[1] С.С. Аплеснин Основы спинтроники. Санкт-Петербург, Лань, 2010. – 283 с.
[2] Н. В. Волков *УФН* **182**, 263–285 (2012).
[3] S. S. Aplesnin, O. B. Romanova, M. V. Gorev, D. A. Velikanov, A. G. Gamzatov and A. M. Aliev J. Phys.: Condens. Matter **25**, 025802 (2013).

РОЛЬ АТОМНОГО ПОРЯДКА В ИЗМЕНЕНИЯХ ПЛОТНОСТИ И НАМАГНИЧЕННОСТИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ FeCrB, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ Ar^+

[1]Самойленко З.А., [1]Окунев В.Д., [1]Пушенко Е.И., [2]Szymczak H., [3]Jeżabek M., [3]Wolny-Marszałek M., [2]Lewandowski S.J., [2]Szymczak R., [2]Slawska-Waniewska A., [2]Aleshkevich P., [2]Gierłowski P., [4]Антошина И.А.

[1]Донецкий физико-технический институт НАН Украины,
[2]Instytut Fizyki PAN, Warszawa, Poland ,
[3]Instytut EPAN, Krakow,
[4]ИАТЭ НИЯУ МИФИ, г. Обнинск, Россия

Образцы в виде металлических лент состава $Fe_{87.1}Cr_{8.7}B_{4.2}$, шириной 1 cm и толщиной 30 μm с аморфной структурой получены по технологии закалки расплава. Дифракционная картина от них представляет собой когерентное рассеяние в виде яркого раздвоенного диффузного максимума (Θ_{Cr}=34-35°) от кластеров металлической ОЦК α-(Fe,Cr) фазы с размером D=200–360Å, и флуктуационных максимумов диффузного характера от кластеров метастабильной тетрагональной (t) и орторомбической (o) Fe_3B фаз, D=120–170Å, а также некогерентного рассеяния в виде фона, усиливающегося с углом, ~$\sin^2\Theta$, от разупорядоченно расположенных атомов (Рис.1). Анализировались закономерности процессов перестраивания атомного порядка, происходящие в структуре образцов при вариации условий облучения ионами Ar^+ с целью увеличения объемной доли материала, испытавшей непосредственные удары ионов Ar^+ ($1.5\cdot10^{18}$ –$3.0\cdot10^{18}$ ions/cm^2) или их эстафетное действие по толщине ленты, от облучаемой до противоположной стороны, вызвавшие ***гигантское увеличение плотности материала (4.1→6.2 g/cm^3)*** (Рис.2(a)).

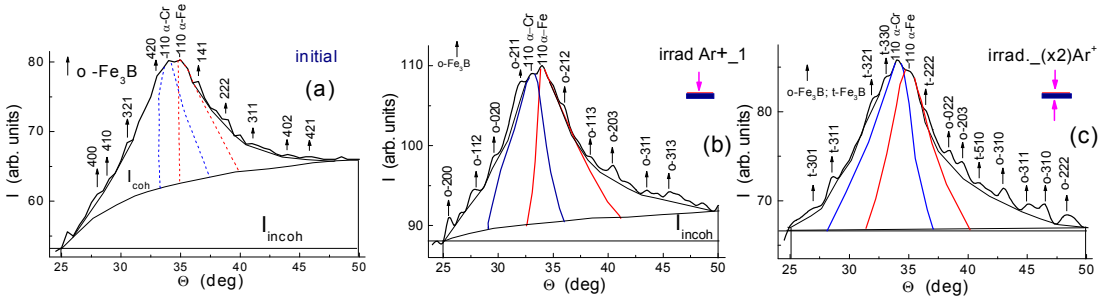


Рис.1. Дифракционные картины от аморфных $Fe_{87.1}Cr_{8.7}B_{4.2}$ образцов (с блестящей стороны ленты): **a** – в исходном состоянии; **b**–после однократного облучения ионами Ar^+ ($1.5\cdot10^{18}$ ions /cm^2); **c**– после двукратного (с двух сторон) облучения ионами Ar^+ ($3\cdot10^{18}$ ions /cm^2). Облучение проводилось при комнатной температуре

Структура. При анализе дифракционных картин концентрировалось внимание на тех деталях, которые могут явиться основными факторами изменяющейся структуры, ответственными за выявленное увеличение плотности. В соответствии с рис.1, в разномасштабных структурных группах анализировались локальные изменения, характеризующие увеличение плотности в суммарной структуре аморфного материала, представленные на рис.2(b), 2(c) и 2(d).

Наблюдающееся увеличение относительной интенсивности I_{coh}/I_{incoh} в 2–6 раз от блестящей стороны ленты и в 3–4 раза от матовой стороны после облучения образцов (Рис.2(b)) означает ***инициирование кластерообразования в областях разупорядоченной структуры***, ***усиливающееся при облучении с двух сторон***.

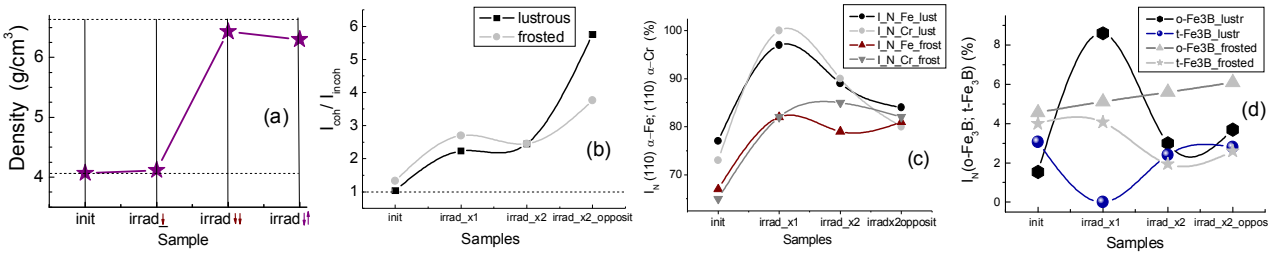


Рис.2. Воздействие различных способов ионного Ar^+ облучения на особенности атомной структуры аморфных $Fe_{87.1}Cr_{8.7}B_{4.2}$ образцов: (**a**) плотности; (**b**) соотношений интенсивностей когерентного и некогерентного рассеяний рентгеновских лучей; (**c**) нормированных интенсивностей от плотноупакованных плоскостей кластеров α-Fe,Cr фазы; (**d**) нормированных интенсивностей от кластеров тетрагональной, (t), и орторомбической, (o), более плотной, фазы Fe_3B

Увеличение интенсивностей от ***фрагментов плоскостей (110) α-Fe и (110) α-Cr*** для облученных образцов с блестящей и матовой сторон ленты (Рис.2(c)) указывает на ***доминирующее развитие*** именно этих структурных элементов, имеющих наибольшую плотность в расположении атомов ОЦК фазы.

Наблюдаемое после облучения образцов увеличение интенсивностей диффузных максимумов ***орторомбической фазы, o-Fe_3B, по сравнению с тетрагональной, t-Fe_3B, фазой***, (Рис.2(d)), характеризует ***преобладающее развитие кластеров более плотной фазы,*** с большим координационным числом ($k_{(o)}$=8 тогда как $k_{(t)}$=6).

Магнитные свойства. В аморфном состоянии образцы, с «нулевой» петлей гистерезиса, переходят из суперпарамагнитного состояния в ферромагнитное при различных температурах Кюри, T_C, представленных на рис. 3(a). Как видим, для всех облученных образцов температура T_C выше, чем для исходного, что указывает на облегченное формирование общего магнитного момента после облучения, чем в исходном состоянии,

Исследование протяженности “участка вращения”, приближенного к намагничиванию насыщения, когда основной вклад в намагничивание осуществляется процессами вращения (Рис.3(b), 3(c)) показало, что этот участок наиболее протяженный для однократно облученного образца, доказывая наибольшую анизотропию магнитной структуры. Для исходного образца, двукратно облученного с одной стороны, и двукратно облученного с двух сторон наблюдается гистерезис на зависимости M(H)

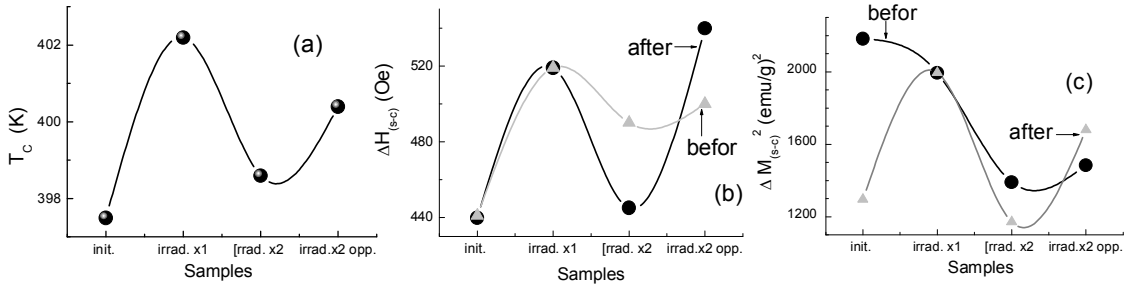


Рис.3. Изменения магнитных свойств аморфных $Fe_{87.1}Cr_{8.7}B_{4.2}$ образцов: (**a**) температуры Кюри; (**b**) величины протяженности поля, (ΔH), для области приближения намагниченности к насыщению («участка вращения»); (c) квадратичной величины изменения намагниченности, $(\Delta M)^2$, для той же области

[1] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, T.A. D’yachenko, E.I. Pushenko, M. Baran, R. Szymczak, H. Szymczak, P. Gierłowski, V.S. Khmelevskaya, I.A. Antoshina. Appl. Surf. Sci. **254,** 3469 (2008).

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ЦИНКА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Петрова Е.Г., Котиков Д.А., Паньков В.В.

Белорусский государственный университет,
220030 РБ, г. Минск, ул. Ленинградская, 14, e-mail: pankov@bsu.by

Магнитные наночастицы представляют особый интерес для биомедицины из-за возможности управления их свойствами при воздействии внешнего магнитного поля. Наиболее широкое применение получили наночастицы оксидов железа, в частности магнетита Fe_3O_4, что обусловлено их низкой токсичностью и стабильностью магнитных характеристик. Магнетит принадлежит к классу ферримагнетиков с кристаллической решеткой типа обращенной шпинели. Исследования на объемных материалах показали, что если часть ионов железа в решетке Fe_3O_4 замещается ионами цинка Zn^{2+}, то происходит перераспределение ионов Fe^{3+} в А и В местоположениях решетки шпинели. Это увеличивает магнитный момент вследствие снижения антиферромагнитного взаимодействия между ионами Fe^{3+}, находящимися в А и В местоположениях кристаллической решетки. При этом значения максимальной намагниченности допированного оксидом цинка магнетита могут, в зависимости от доли ZnO, превышать значения максимальной намагниченности чистого магнетита [1].

В настоящей работе проанализированы изменения магнитных свойств наночастиц с размерами менее 10 нм системы $Zn_xFe_{3-x}O_4$, имеющих перспективы использования в биомедицине. Наночастицы составов Fe_3O_4, $Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$, $Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ и $ZnFe_2O_4$ с контролируемыми размерами были получены золь-гель методом при соосаждении из растворов нитратов Zn^{2+}/Fe^{3+} и $Zn^{2+}/Fe^{2+}/Fe^{3+}$. Дополнительно был проведен синтез наночастиц методами аэрозольного и пламенного пиролиза.

Кристаллическая структура и микроструктура исследовались методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Измерения магнитных характеристик порошкообразных образцов в переменном магнитном поле проводились как при низких температурах (5 и 150 К), так и при температурах, имеющих место в живых организмах (300 К). Последнее важно для оценки возможности применения полученных материалов в биомедицинских целях.

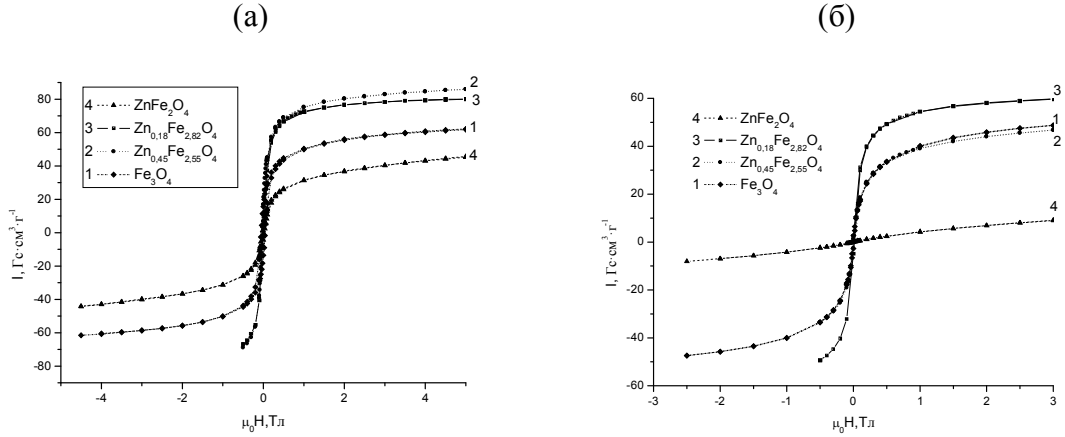


Рисунок 1. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля для $Zn_xFe_{3-x}O_4$ при температурах 5 К (а) и 300 К (б)

Установлено, что все синтезированные наночастицы являются хорошо закристаллизованными и имеют форму, близкую к сферической. Их размеры составляют 5-10 нм. Результаты магнитных измерений исследуемых составов при температурах 5 и 300 К приведены на Рисунке 1. Установлено, что при температуре 300 К максимальное значение намагниченности 59 Гс•см^3•г$^{-1}$ в поле 3 Тл соответствует составу $Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$ и превышает величину максимальной намагниченности чистого магнетита, составляющую 49 Гс•см^3•г$^{-1}$. Величина же максимальной намагниченности состава $Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ составляет при данной температуре 46 Гс•см^3•г$^{-1}$. При температуре 5 К в поле 5 Тл максимальной намагниченностью 86 Гс•см^3•г$^{-1}$ обладает состав $Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$, в то время как максимальная намагниченность $Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$ при данной температуре составляет 80 Гс•см^3•г$^{-1}$, а для чистого магнетита – 62 Гс•см^3•г$^{-1}$. Значение же максимальной намагниченности для состава $ZnFe_2O_4$ по сравнению с другими составами невелико и составляет 9 Гс•см^3•г$^{-1}$ при 300 К и 45 Гс•см^3•г$^{-1}$ при 5 К. При комнатной температуре для синтезированных материалов не замечено гистерезиса на кривых намагничивания, а значения коэрцитивной силы оказались близкими к нулю, что свидетельствует об их суперпарамагнетизме. Таким образом, золь-гель синтез наночастиц в системе $Zn_xFe_{3-x}O_4$ приводит к случайному перераспределению ионов Zn^{2+} и Fe^{3+} в структуре шпинели. В такой ситуации сильное обменное взаимодействие между ионами железа приводит к возрастанию ферромагнитных свойств, которое сопровождается ростом намагниченности наночастиц. Добавление ионов цинка увеличивает дисбаланс магнитного момента междуА и В местоположениями в решетке шпинели.

На Рисунке 2 приводятся кривые охлаждения ZFC и FC для составов $Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ и $ZnFe_2O_4$. Температура блокировки T_B состава $Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ составляет ~90 К, а значение температуры необратимости T_H (температуры, ниже которой кривые ZFC и FC начинают различаться) составляет 120 К. Близость этих температур свидетельствует об однородности размеров наночастиц.

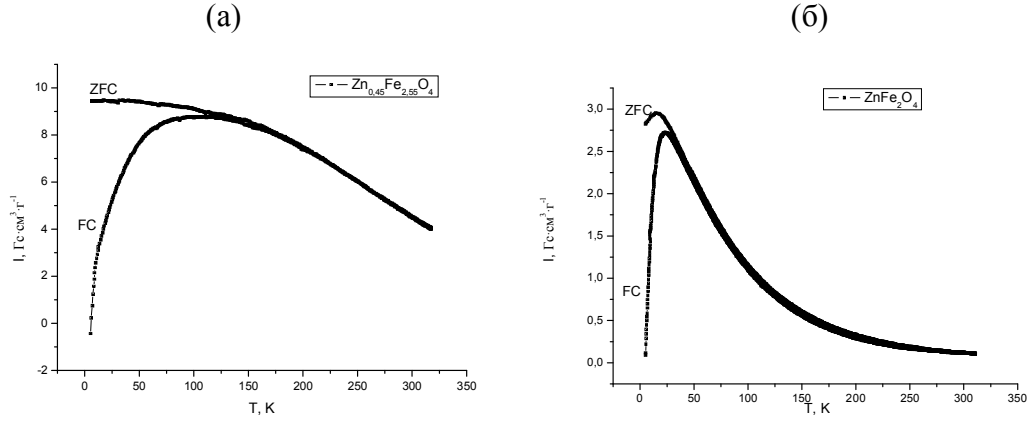


Рисунок 2. Кривые температурной зависимости магнитного момента (ZFC- и FC-измерения) для образцов $Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ (а) и $ZnFe_2O_4$ (б)

Для наночастиц состава $ZnFe_2O_4$ температура блокировки лежит в области более низких значений (T_B=25 К), что указывает на более широкую область проявления суперпарамагнетизма в этом случае. Разница между значениями T_B и T_H будет отражать вклад в общую намагниченность более крупных частиц, которые разблокируются при более высоких температурах.

[1] C.H. Lin, P.C. Kuo, J.L. Pan, D.R. Huang. J. Appl. Phys. **79**, 6035 (1996).

МАГНИТОСТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СОЕДИНЕНИЙ $MnAs_{0,97}P_{0,03}$ И $MnAs_{0,95}P_{0,05}$

[1]Панкратов Н.Ю., [2]Митюк В.И., [2]Говор Г.А., [1]Никитин С.А.

[1] Физический факультет МГУ, Ленинские горы, Москва 119992, Россия
[2] НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, Минск 220072, Беларусь

В последнее десятилетие уделяется большое внимание исследованию природы и механизма магнитоструктурных фазовых переходов, которые сопровождаются изменением плотности электронных состояний вблизи поверхности Ферми и анизотропной деформацией кристаллической решетки с выделение теплоты перехода. В связи с этим исследование характера искажений кристаллической решетки и их изменение с температурой, давлением, легированием в области перехода, определение теплоты перехода в области в области магнитоструктурных фазовых переходов являются важным для понимания механизма таких фазовых переходов.

Арсенид марганца и сплавы на его основе является модельным объектом исследования статических и динамических искажений кристаллической решетки и связанного с ними магнитного фазового перехода. Для MnAs на основании измерений структурных параметров, магнитной восприимчивости [1], магнитокалорического эффекта [2], упругих и других физических свойств было показано, что при нагревании образца выше $T_c \sim 308$ K имеет место магнитоструктурный фазовый переход, при котором гексагональная ферромагнитная фаза превращается в результате фазового перехода первого рода в орторомбическую парамагнитную фазу. По нейтронографическим данным было показано, что этот фазовый магнитоструктурный переход относится к классу переходов магнитный порядок-беспорядок с изменением симметрии $B8_1$-B31. В MnAs обнаружен значительный магнитокалорический эффект (МКЭ) в области комнатных температур [3-4].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния малых замещений в подрешетке As на магнитоструктурные фазовые переходы в монокристаллах соединений на основе MnAs. Выбор фосфора в качестве легирующего элемента определяется тем, что P и As имеют схожую внешнюю электронную оболочку, при этом размер атома P позволяет модифицировать статические и динамические искажения кристаллической решетки.

Монокристаллы сплавов $MnAs_{0,97}P_{0,03}$ и $MnAs_{0,95}P_{0,05}$ получены выращиванием из расплава соответствующего состава по методу Стокбаргера-Бриджмена в вакуумированных кварцевых ампулах. Рентгеноэмиссионный анализ показал, что отличие от стехиометрического состава обычно не превышало $\Delta x < 0{,}01$ ат %. Для определения фазового состава были измерены дифрактограммы в Cu K_α-излучении на порошковых образцах.

Для исследования статики и динамики решетки были изготовлены монокристаллические образцы цилиндрической формы, ориентированные вдоль одного из выбранных кристаллографических направлений [001], [110] или [100]. Рассеяние исследовалось в диапазоне углов от 0 до 360° только в нулевых слоевых линиях, нормальных выбранным осям кристалла. Смещения атомов Mn и As находились по методике, детально изложенной в обзоре [5]. При построении фазовой диаграммы структурных превращений $B8_1 \leftrightarrow B31$, когда изменение симметрии решетки в результате плавного роста искажений происходит в результате фазового перехода второго рода, необходимо определить начальную фазу появления искажений. Фазовый переход $B8_1 \leftrightarrow B31$ определяется при достижении статической деформации решетки $(x,z) = 0{,}003$,

если использовать изменение интенсивности отражений симметрии $B\delta_1$, и $(x,z) = 0{,}01$ - по сверхструктурным отражениям симметрии $B31$.

Намагниченность измерялись в интервале 4.2-325 K в магнитных полях до 140 kOe на вибрационном магнитометре vibrating sample magnetometer (Cryogenic Limited). Определение изотермического изменения магнитной энтропии (ΔS_m) в области перехода проводилось нами с помощью соотношения Максвелла $\left(\partial S / \partial H\right)_{T,P} = \left(\partial I / \partial T\right)_{P,H}$, где S - энтропия, I - намагниченность. Для изменения энтропии при изменении внешнего магнитного поля от 0 до H_0 можно приближенно рассчитать изменение магнитной части энтропии при температуре $T = (T_1+T_2)/2$ из серии экспериментальных изотерм намагничивания, измеренных последовательно через небольшой интервал ΔT (~4 K)

$$\Delta S_m = \frac{1}{T_2 - T_1}\left[\int_0^{H_0} I(T_2, H)dH - \int_0^{H_0} I(T_1, H)dH\right].$$

Температура Кюри определялась с помощью термомагнитного метода при возрастании температуры в магнитном поле 300 Э. Найдено, что T_C при замещение As фосфором происходит значительное уменьшение температуры перехода: $T_C = 280$ K в $MnAs_{0,97}P_{0,03}$.

На изотермах намагниченности монокристалла $MnAs_{0,97}P_{0,03}$ при температурах в области T_C наблюдаются скачки намагниченности в критических полях H_{cr} вследствие того, что фазовый переход из неупорядоченного магнитного состояния в ферромагнитное состояние индуцируется внешним магнитным полем. Наблюдается заметный полевой гистерезис H_{cr}, что указывает на существование метастабильных парамагнитных и ферромагнитных фаз. Величина гистерезиса максимальна в области температур 275−280 K. При дальнейшем повышении температуры величина гистерезиса уменьшается.

Из изотерм намагничивания рассчитаны изотермические изменения энтропии (ΔS_m) при заданном изменении магнитного поля для ряда температур и магнитных полей, и построены температурные зависимости $\Delta S_m(T)$

Оценка показывает, что максимальное изменение магнитной энтропии в монокристалле $MnAs_{0,97}P_{0,03}$ для изменения магнитного поля от 0 до 140 kOe составляет примерно $\Delta S_m = 60$ J/kg*K при температуре фазового магнитного перехода 1-го рода $T_c = 280$ K.

Анализ результатов рентгеновского исследования монокристаллов $MnAs_{0,97}P_{0,03}$ и $MnAs_{0,95}P_{0,05}$ показывает, что в области температур ниже $T_f' = 240$ K для них характерны различные устойчивые кристаллические состояния. Для монокристалла $MnAs_{0,97}P_{0,03}$ наблюдается устойчивое состояние с одноосноупорядоченными смещениями атомов марганца 0,01 z_{Mn} и мышьяка $0{,}01x_{As}$. В отличие от этого для монокристалла $MnAs_{0,95}P_{0,05}$ в области низких температур имеет место структура со смещениями атомов марганца 0,045 z_{Mn} и мышьяка 0,05 x_{As} и частичным разупорядочением смещений атомов марганца по трем направлениям [001], $[0\bar{1}1]$ и $[0\bar{1}\bar{1}]$ с соотношением вероятностей $P_1:P_2:P_3 = 0{,}5:0{,}25:0{,}25$.

В монокристалле $MnAs_{0,97}P_{0,03}$ при повышении температуры происходит структурный переход с ростом статических искажением решетки и одновременной разориентацией смещений атомов марганца по трем кристаллографическим направлениям с соотношением вероятностей $P_1:P_2:P_3 = 0{,}5:0{,}25:0{,}25$. Величина статических смещений при температуре фазового перехода $T_C = 280$ K в монокристалле $MnAs_{0,97}P_{0,03}$ практически совпадает по значению со смещениями атомов для монокристалла $MnAs_{0,95}P_{0,05}$. Выше температуры $T_C = 280$ K поведение структуры для обоих монокристаллов идентично. При этом имеет место некоторое уменьшение статических смещений атомов в решетке с одновременной полной разориентацией смещений атомов марганца по трем кристаллографическим направлениям [001], $[0\bar{1}1]$ и $[0\bar{1}\bar{1}]$ с соотношением вероятностей $P_1:P_2:P_3 = 0{,}33:0{,}33:0{,}33$.

Статические смещение атомов марганца в решетке определяют положение легкой оси намагничивания кристалла. Разориентация смещений атомов марганца в монокристалле $MnAs_{0,97}P_{0,03}$ при фазовом переходе 1-го рода в $T_C = 280$ K обусловливает соответствующее изменение направлений оси легкого намагничивания отдельных наноразмерных кристаллитов. В результате образуется суперпарамагнитная структура, представляющая совокупность наноразмерных областей, в которых оси намагничивания направлены по [001], $[0\bar{1}1]$ и $[0\bar{1}\bar{1}]$ с соотношением вероятностей $P_1:P_2:P_3 = 0,5:0,25:0,25$.

Магнитное поле напряженностью $H = 14$ Тл при $T < T_f = 350$ K приводит к восстановлению упорядоченного ферромагнитного состояния - развороту векторов намагничивания кристаллитов в направлении внешнего магнитного поля, что в свою очередь приводит к такой ориентации смещений атомов Mn и As, которая восстанавливает гексагональную фазу $B8_1$ и характерное для нее ферромагнитное упорядочение. Решающую роль в этой трансформации играет магнитоупругое взаимодействие кристаллической решетки [7]. Рост концентрации фосфора приводят к росту магнитной анизотропии отдельных блоков, в результате чего для установления ферромагнитного упорядочения требуются более сильные магнитные поля в сравнении в эквиатомным арсенидом марганца.

Магнитное поле приложенное в парамагнитной области при $T > T_C$, приводит к восстановлению ферромагнитного состояния, изменению изотермической магнитной энтропии и скачку ΔS_m в области перехода как в $MnAs_{0,97}P_{0,03}$, так и $MnAs_{0,95}P_{0,05}$, однако в первом составе наблюдается фазовый переход 1-го рода со скачками параметра решетки a и статических смещений атомов марганца z_{Mn} и мышьяка x_{As}. Во втором составе фазовый переход является фазовым переходом II-рода.

Различное поведение исследованных составов объясняется тем, что в $MnAs_{0,97}P_{0,03}$ при $T > T_C$ сохраняется предпочтительная ориентация смещений атомов в кристаллитах вдоль оси [110], в то время как в $MnAs_{0,95}P_{0,05}$ такая предпочтительная ориентация смещений атомов вдоль различных кристаллографических осей отсутствует, поэтому переход имеет непрерывный характер.

Таким образом установлено, что в соединениях на основе MnAs с замещением As на P при температурах выше $T_C = 280$ K происходит сложный магнитоструктурный фазовый переход, который характеризуется сильным магнитоупругим взаимодействием кристаллической и магнитной структур и сопровождается значительными смещениями атомов Mn и As. Показано, что в области выше T_C образуется суперпарамагнитная структура, состоящая из наноразмерных кристаллитов, которая разрушается в сильном магнитном поле.

Работа поддержана грантами РФФИ № 13-02-00916, № 12-02-31516, № 12-02-90049 и БРФФИ Ф12Р-067.

[1] C. Guillaud. J. Phys. Radiat. 12, 223 (1951).
[2] AJP. Mover, P. Taglang. Cj. Acad. Sci. 246, 1820 (1958).
[3] H. Wada, Y. Tanabe. Appl. Phys. Lett. 79, 3302 (2001).
[4] В.И. Митюк, Н.Ю. Панкратов, Г.А. Говор, С.А. Никитин, А.И. Смаржевская. ФТТ 54, 1865 (2012).
[5] G.A. Govor. In: Double exchange in Heusler alloys and related materials / Ed. K. Baerner. Research Signpost. Trivandrum, Kerala, India (2007). p. 29–62.
[6] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, A.V. Tsokol. Rep.Progr.Phys. 68, 1479 (2005).
[7] Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М., 1950, 572 с.

АНОМАЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ, ОПТИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ ЛЕНТ FeCrB, ОБЛУЧЕННЫХ БОЛЬШИМИ ДОЗАМИ ИОНОВ Ar^+

[1]Окунев В.Д., [1]Самойленко З.А., [1]Моисеева Т.Н., [1]Дьяченко Т.А., [1]Варюхин В.Н., [2]Aleshkevych P., [2]Malinowski A., [2]Slawska-Waniewska A., [2]Szymczak R., [2]Szymczak A., [2]Szymczak H., [2]Więckowski J., [2]Lewandowski S.J., [3]Wolny-Marszałek M., [3]Jeżabek M., [4]Антошина И.А.

[1]Украина, Донецк, Физико-технический институт НАН Украины
[2]Poland, Warsaw, Institute of Physics,Polish Academy of Sciences
[3]Poland, Krakow, Institute of Nuclear Physics, PAS
[4] Россия, Обнинск, ИАТЭ НИЯУ МИФИ

Наряду с применением в атомной энергетике и в слоистых GMR структурах, сплавы Fe-Cr интересны эффектами, связанными с проявлением локальной сверхпроводимости, наблюдающимися при низких температурах [1] В аморфном сплаве $Fe_{67}Cr_{18}B_{15}$ сверхпроводимость возникает благодаря наличию кластеров Fe-Cr с размерами 150-180 Å, занимающими ~0.4-0.5 % объема образцов [1]. Локальная сверхпроводимость в ферромагнитной среде может быть значительно усилена ионным (ионы Ar^+ с энергией 30 keV) облучением при дозе до 1.5×10^{18} ions/cm^2; концентрация сверхпроводящей фазы при этом увеличивается более чем на порядок, до 5–6 % [2].

Первоначально, основной целью данной работы являлось увеличение концентрации сверхпроводящей фазы с ростом дозы облучения до значений, близких к порогу перколяции. Однако оказалось, что при облучении аморфной ленты $Fe_{67}Cr_{18}B_{15}$ увеличение интегрального потока ионов Ar^+ от 1.5 10^{18} ions/cm^2 до 3 10^{18} ions/cm^2 вызывает полное подавление локальной сверхпроводимости вместо увеличения концентрации сверхпроводящей фазы и связанных с \тим электронных и оптических эффектов.

Однако наиболее удивительным и интересным оказался «возвратный» характер изменения свойств образцов с увеличением дозы облучения, т.е. наблюдается частичный или полный возврат в свойствах к исходному материалу. Так, если после первого облучения, 1.5 10^{18} ions/cm^2, температурная зависимость удельного сопротивления (ρ) определяется эффектами слабой локализации, характеризующимися соотношением вида $\rho\sim T^{1/2}$ (Рис.1(b)), то после второго облучения, 3 10^{18} ions/cm^2, наблюдается возврат к механизму рассеяния квантовыми дефектами, описывающемуся зависимостью $\rho\sim T^2$ (Рис.1(c)), свойственному исходному материалу (Рис.1(a)).

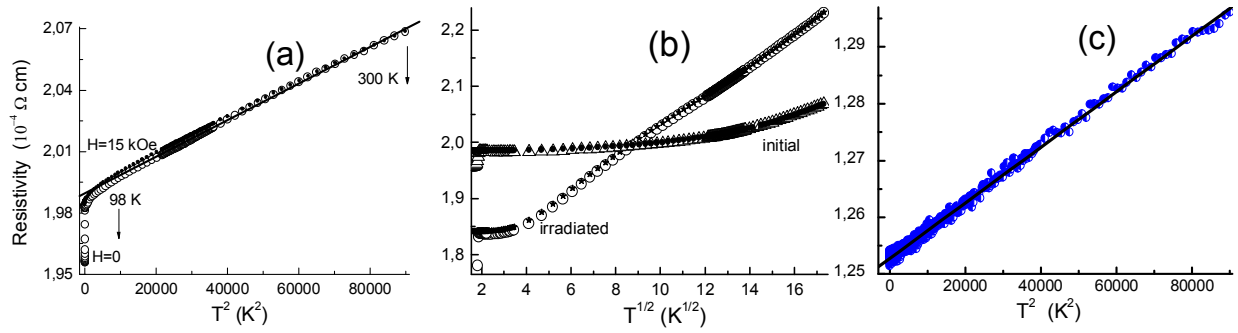


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления для исходного образц (initial) и после облучения (irradiated) дозой 1.5 10^{18} ions/cm^2 (a,b); (c)_- то же после воздействия интегральным потоком 3 10^{18} ions/cm^2.

Удельное сопротивление образца (T=300K) после первого облучения возрастает на 7.2% по сравнению с исходным состоянием .В то же время, величина удельного сопротивления образца уменьшилась до 1.3 10^{-4} Ω cm, что на 35% меньше по сравнению со значением для исходного состояния.

Эти данные подтверждаются результатами исследований спектров отражений в интервале энергий кванта 0.5–3.0 eV: после облучения дозой 1.5×10^{18} ions/cm^2 коэффициент отражения уменьшается на 15–30% с уменьшением эффективной концентрации свободных электронов [3].

В ферромагнитной области намагниченность образцов заметно понижается после первого облучения дозой 1.5×10^{18} ions/cm^2 по сравнению с исходным состоянием (Рис. 2(a), кривые “1x” и “initial”). Существенно также уменьшается и температура Кюри. Однако после повторного облучения (дозой 3.0×10^{18} ions/cm^2) наблюдается частичный возврат магнитных свойств к исходному состоянию, и температурная зависимость намагниченности (кривая “2x” на Рис. 2(a) занимает промежуточное положение между кривыми для исходного и облученного образцов.

В результате увеличения количества мелких кластеров вдвое растет намагниченность в суперпарамагнитной области, T>170 K, (Рис. 2(b)).

Очень интересными оказываются изменения и механических свойств образцов. Так, например, после первого облучения микротвердость увеличивается на порядок по сравнению с исходным состоянием (Рис. 3(a)). После облучения двойной дозой ионов наблюдаются некоторое снижение (на 6%) микротвердости.

В результате первого облучения резко увеличивается микронеоднородность образцов в результате развития фазового разделения, что приводит к значительному увеличению интенсивности наблюдающихся линий в спектрах ЭПР (Рис. 3(b)). На основе этих измерений можно утверждать, что в облученном образце присутствует не менее трех слабо взаимодействующих между собой фаз. В то же время после двойного облучения наблюдается явная тенденция к усилению магнитного взаимодействия между фазами и к уширению линий, что приводит к формированию единой широкой линии, свойственной обычно ферромагнитному состоянию (Рис. 3(b), линия “2x”).

Легче всего оказалось понять причину разрушения сверхпроводящего состояния образцов, используя данные рентгеноструктурных исследований, которые свидетельствуют об уменьшении среднего размера кластергов в фазе железо–хром. Уменьшение размера кластеров α-(Fe–Cr) фазы приводит к нарушению критерия Андерсона, определяющего критическое условие существования мезоскопической сверхпроводимости (d<Δ, где d - среднее расстояние между уровнями размерного квантования и Δ – сверхпроводящая щель). Это подтверждалось и влиянием магнитного поля на сверхпроводимость. В соответствии с этими результатами, уже после дозы 1.5×10^{18} ions/cm^2 размер кластеров был близок к критическому (Рис.3(c)). Для исходного состояния $\Delta\rho_{init}(H) = \rho_{4K}^{init} - \rho_{2K}^{init} = \delta_0 \cdot \exp\left[-\left(H/H_0\right)^{2/3}\right]$,

а после облучения

$$\Delta\rho_{irrad}(H) = \rho_{4K}^{irrad} - \rho_{2K}^{irrad} = \delta_1 \cdot \exp\left[-H/H_1\right]$$

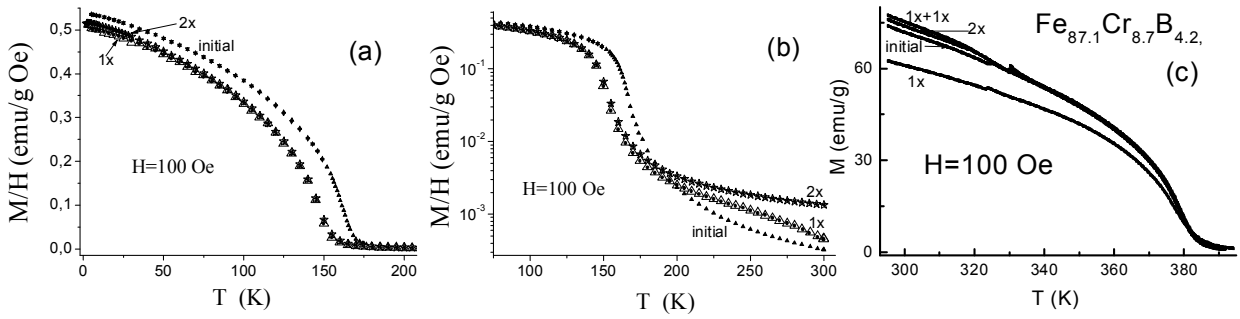


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов $Fe_{67}Cr_{18}B_{15}$ (a.b) и намагниченности для образцов $Fe_{87.1}Cr_{8.7}B_{4.2}$ (c).

Показано, что основные изменения свойств образцов при больших дозах облучения обусловлены увеличением плотности материала (в 1.8 раза, от 3.5 g/cm^3 в исходном состоянии до 6.5 g/cm^3 после облучения встречными потоками ионов Ar^+), при существенном росте плотности электронных состояний.

Контрольные эксперименты, выполненные с использованием ленты другого состава, $Fe_{87.1}Cr_{8.7}B_{4.2}$, подтвердили основные тенденции в изменении атомного порядка, электронной структуры и магнитных свойств аморфных образцов, облученных большими интегральными потоками ионов Ar^+. Плотность, уменьшаясь от 4.1 g/cm^3 в исходном состоянии до 4 g/cm^3 после однократного облучения (1.5 10^{18} ion/cm^2), достигает значения 6.4 g/cm^3 после облучения встречными потоками ионов (3 10^{18} ion/cm^2).

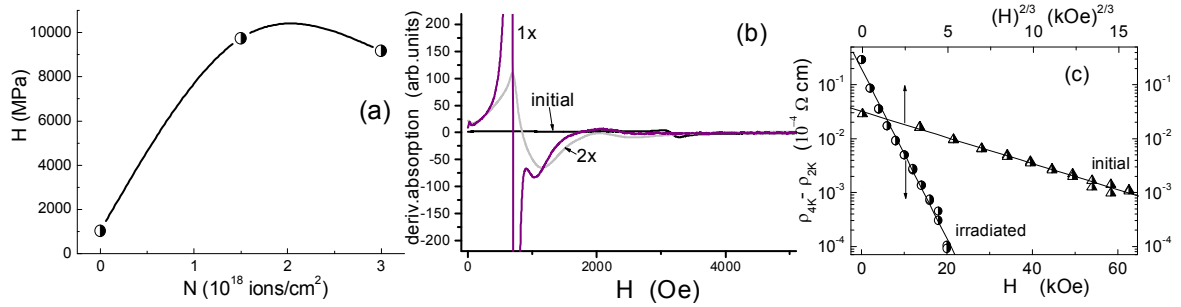


Рис. 3. Влияние ионного облучения на микротвердость (a), спектры ЭПР (b) и зависимость разницы между удельными сопротивлениями при T=4K и 2K от магнитного поля (c).

[1] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, A. Szewczyk, R. Szymczak, H. Szymczak, P. Aleshkevych, J. Wieckowski, V.S. Khmelevskaya, I.A. Antoshina. J. Phys.: Cond. Matter **22**, 296001 (2010).

[2] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, A. Szewczyk, R. Szymczak, H. Szymczak, P. Aleshkevych, J. Wieckowski, V.S. Khmelevskaya, I.A. Antoshina. J. Phys.: Cond. Matter **23** 415702 (2011).

[3] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, T.A. D'yachenko, E.I. Pushenko, M. Baran, R. Szymczak, H. Szymczak, P. Gierłowski, V.S. Khmelevskaya, I.A. Antoshina. Appl. Surf. Sci. **254,** 3469 (2008).

ФОРМИРОВАНИЕ 1D И 2D НАНОРАЗМЕРНЫХ МАГНОННЫХ КРИСТАЛЛОВ КОМБИНИРОВАННЫМ ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ ИОННО-ЛУЧЕВОГО РАСПЫЛЕНИЯ

[1]Беспалов А.В., [2]Будько Т.О., [1]Голикова О.Л., [2]Новицкий Н.Н., [2]Стогний А.И.

[1]Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, 119454, Москва, проспект Вернадского, 78
[2]Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, 220072, Минск ,ул. П. Бровки, 19, e-mail: novitski@ifttp.bas-net.by

В докладе рассматриваются физические основы нано-, микротехнологии изготовления профилированных пленочных гетероструктур «металл/феррогранат» ионно-лучевыми методами. 1D и 2Dструктуры, характеризующиеся в продольном направлении периодом от суб- до десятков микрон, с поперечными размерами профиля до единиц микрон принято называть магнонными кристаллами. Они служат для возбуждения и распространения спиновых волн, спектры которых характеризуются наличием запрещенных зон [1]. Гетероструктуры типа «профилированный наноразмерный слой металла на феррит-гранатовой пленке суб- илимикронной толщины» (рис.1) служат, в частности, для исследования плазмон (поляритон)-магнонных взаимодействий [2]. Отмеченные гетероструктуры составляют основу элементной базы магноники, бурно развивающейся в последнее время. Они объединены общим требованием обеспечения наноразмерной гладкости поверхности, интерфейсных границ и стенок профилей. Это исключает применение жидкой химии и ограничивает широкое использование высокоэнергетических плазменных методов в технологии изготовления.

Нами предложено использовать ионно-лучевое распыление ионами кислорода с энергией до 300 эВ для финиширования процессов изготовления магнонных кристаллов. В этом случае толщина структурнонарушенного слоя сравнима с постоянной решетки используемых материалов, а профили травления сохраняют гладкость из-за невысокой скорости распыления, не превышающей скорости формирования нарушенного облучением слоя, и при сохранении анизотропного характера процессов распыления.

Исходными образцами служили пленки феррит-гранатов заданного состава, выращенные методом жидкофазной эпитаксии (ФГ). Поверхность пленок ФГ предварительно обрабатывалась в кислородной плазме СВЧ-разряда, далее подвергалась суперфинишной полировке посредством медленного распыления ионами кислорода с энергией до 300 эВ и длительному распылению ионами кислорода с энергией 600 эВ до заданной толщины со скоростью до 0.2 мкм/ч с последующим удалением нарушенного слоя распылением ионами кислорода с энергией до 300 эВ длительностью до 10мин. Пленки металлов осаждались при распылении пучком ионов аргона в высоком вакууме мишеней соответствующего металла.

Основная особенность при формировании поляритон-магнонного кристалла заключалась в начальной разметке периодической структуры на поверхности пленки золота толщиной до 80 нм остросфокусированным до 10 нм пучком ионов галлия с энергией 30 кэВ (ФИП) на глубину до 30 нм и последующем дотравливании полученного профиля в золоте широким пучком ионов кислорода с энергией до 300 эВ вплоть до поверхности феррограната. Толщина начального слоя

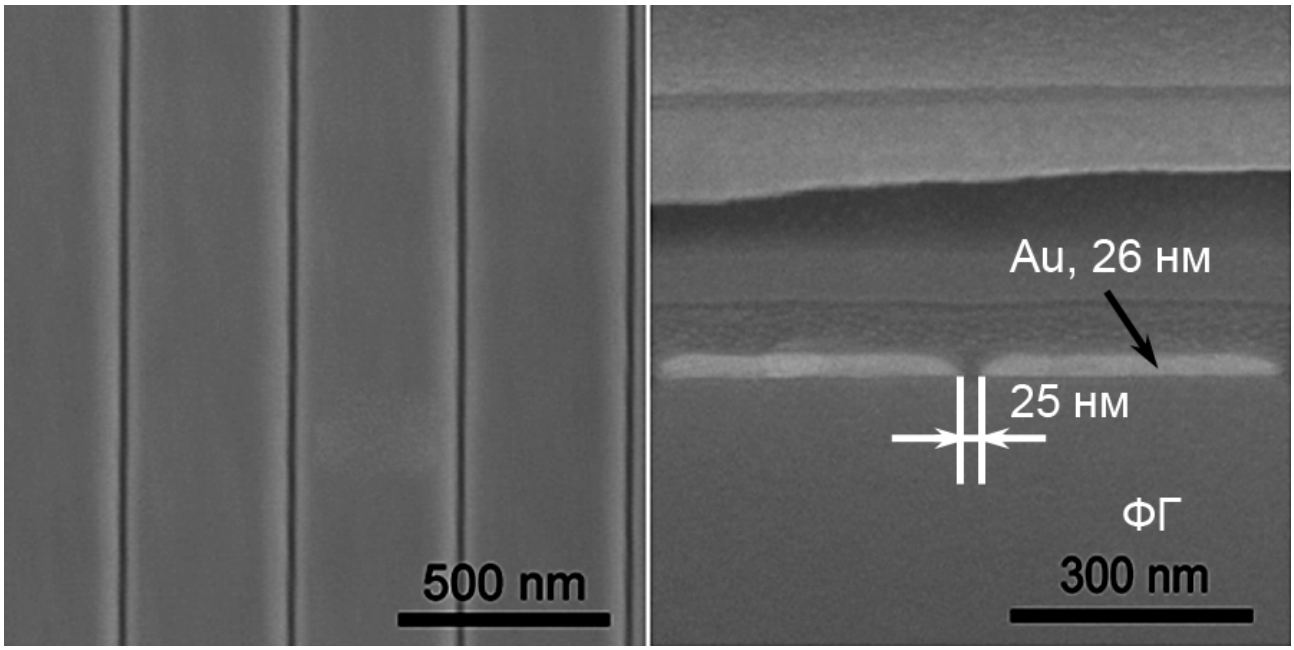


Рисунок 1 – Гетероструктура Au(30нм)/$(BiTm)_3(FeGa)_5O_{12}$(4мкм) с периодом 400 нм и шириной дорожек 25нм в слое Au толщиной до 30 нмдля исследования плазмон (поляритон) – магнонных взаимодействий. Слева – вид сверху, справа – поперечное сечение (вспомогательный толстый слой платины сверху над структурой используется при вырезании поперечного профиля).

золота определялась из условия, обеспечивающего при разметке ФИПом предохранение от радиационных повреждений нижележащей пленки ФГ оставшимся после разметки слоем золота. Скорость травления ионами кислорода золота не превышала 1 нм/сек, а скорость травления ФГ при этом была менее 0.1 нм/сек. Последнее позволяло с достаточной точностью контролировать процесс дотравливания профиля в золоте без углубления в ФГ по времени травления ивизуальному контролю внешнего вида тестовых площадок (рис.1). Кроме того, были преодолены размерные ограничения, накладываемые пространственным зарядом ионного пучка над диэлектриком и радиационными нарушениями в ФГ в случае использования быстрых ионов [2]. На рис.2 приведены данные моделирования указанных процессов на основе программы SRIM-2012. Слева показаны профили распределения точечных дефектов по глубине, образованных при торможении ФИП ионов галлия с первоначальной энергией 30 кэВ в железо-иттриевом гранате и золоте, соответственно. Видно, что при исходной толщине золота толщиной свыше 80 нм и разметки его ФИПом на глубину до 20нм, нижележащий слой граната экранируется от радиационных повреждений на глубину свыше 3–4 постоянных кристаллической решетки в 1.24нм (т.е. толщину естественного нарушенного слоя при нормальных условиях). Из этого же рисунка видно, что разметка структуры чисто ФИПом привела бы к структурным нарушениям в гранате на среднюю глубину, превышающей 10–15 постоянных решеток. Финиширование процесса изготовления кристалла распылением ионами кислорода с энергией 300 эВ, как следует из графиков на рис.3, справа, не вызывает нарушений в гранате на глубине, превышающей толщину естественного нарушенного слоя.

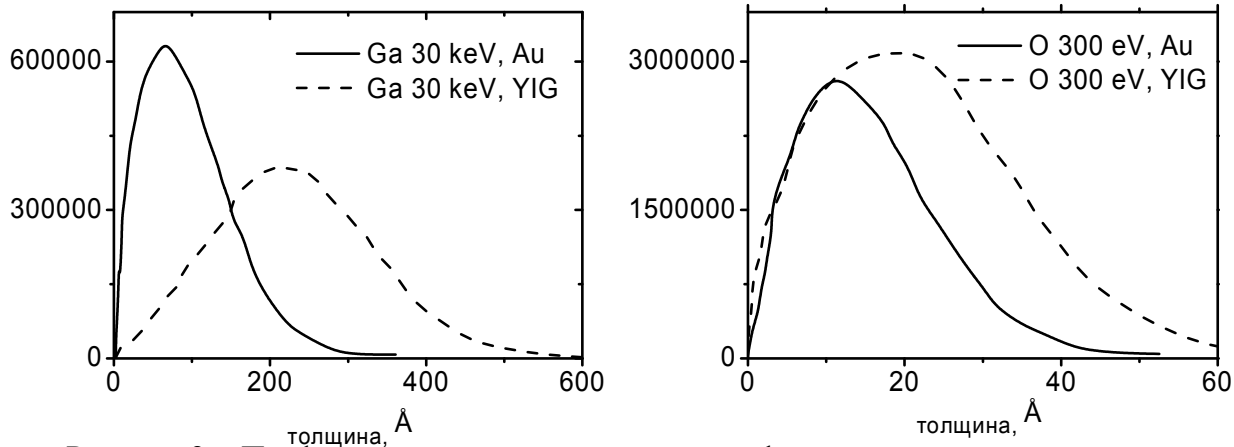


Рисунок 2 – Профили распределения точечных дефектов в железо-иттриевом гранате и слое золота толщиной 80 нмна его поверхности при торможении пучков ионов галлия с начальной энергией 30 кэВ (слева) и ионов кислорода с начальной энергией 300 эВ (справа).

1D и 2D периодические структуры магнонных кристаллов в ФГ изготавливались методами взрывной литографии по маске “алюминий/подслой оксида алюминия” и длительного анизотропного травления широким пучком ионов кислорода в режимах, указанных выше. Стойкость маски при глубоком длительном травлении химически инертного ФГ ионами кислорода обеспечивалась процессами ее регенерации за счет окисления нарушенных связей в алюминии и значительной составляющей распыленных атомов алюминия по направлению вглубь маски по сравнению с элементами ФГ, преимущественно смещаемых по направлению к свободной поверхности, что обусловлено существенными различиями в атомных массах компонентов маски и мишени. При толщине маски до 1.5 мкм получены прямоугольные профили травления глубиной до 2 мкм при сохранении наноразмерной гладкости поверхности ФГ.

В докладе приведены результаты исследования данных гетероструктур методами линейной и нелинейной магнитооптики, возбуждения и распространения магнитостатических волн в магнонных кристаллах, рассмотренные в [3–5] и полученные в последнее время. В частности, показано, что Y – образный профиль травления канавки в слое золота на рис.1 (справа) формируется из-за колоколообразного латерального распределения плотности точечных радиационных дефектов (рис.2), и он отрицательно не сказывается на процессе проникновения возбуждаемых поляритонных мод в пленку феррит-граната.

Работа частично поддержана совместными проектами РФФИ-БРФФИ № Ф12Р-141 и Ф12Р-142.

[1] С.Л.Высоцкий, С.А.Никитов, Н.Н.Новицкий, А.И.Стогний, Ю.А.Филимонов ЖТФ 81, с.150-152 (2011)

[2] А. В. Беспалов, О. Л. Голикова, С. С. Савин, А. И. Стогний, Н. Н. НовицкийНеорганические материалы 48, с. 1372-1374 (2012)

[3] A. Stupakiewicz, M. Pashkevich, A. Maziewski, A. Stognij, N. Novitskii Appl. Phys. Lett. 101, 262406 (2012)

[4] M. Pashkevich, A. Stupakiewicz, A. Kirilyuk, A. Maziewski, A. Stognij, N. Novitskii, A. Kimel, and Th. Rasing, J. Appl. Phys. 111, 023913 (2012)

[5] R. Gieniusz, H. Ulrichs, V.D. Bessonov, U. Guzowska, A.I. Stonij and A. Maziewski Appl. Phys. Lett. 102, 102409 (2013)

GIANT VOLUME MAGNETOSTRICTION IN Y2FE17 COMPOUND

[1]Nikitin S.A., [1]Smarzhevskaya A.I., [1]Pankratov N.Yu., [1]Politova G.A.,
[2]Skokov K.P., [2]Pastushenkov Yu.G.

[1]Lomonosov Moscow State University, Russia, Moscow, Leninskie Gory 1
[2]Tver State University, Russia, Tver, Zheliabova street 33

The magnetization process of ferromagnet is composed of three main mechanisms: domain-wall movement, spontaneous magnetization moment rotation, and forced magnetization caused by spin orientation in the applied magnetic field. The forced magnetization is accompanied by the magnetization increase in magnetic field and displays in the other effects, such as the induced magnetostriction, the magnetocaloric effect, etc.

It is known that the forced magnetostriction at $T \ll T_C$ is insignificant, however, the forced magnetostriction close to T_C is large. Here T_C is the temperature of magnetic phase transition.

The aim of the present work is to provide the detailed investigation of the Y_2Fe_{17} compound magnetostriction and thermal expansion in the Curie temperature region and also to determine the dependences of the magnetostriction on the magnetization and the value of exchange interaction on the unit cell volume.

The magnetization was measured using the SQUID magnetometer (Quantum Design MPMS 5-S) in magnetic fields up to 3 T and in the temperature range of 5-400 K on the single-crystal and polycrystalline spherical samples.

To measure the magnetostriction, a single crystal sample in the shape of the disc was cut off with the crystallographic axes a [100] and c [001] in the plane of the disc. To remove the strain from the sample surface, electrochemical polishing was carried out. The magnetostriction and thermal expansion were measured using the strain gauge method with the compensation of strain gauges' magnetic resistance. The temperature and field dependencies of the Y_2Fe_{17} single crystal longitudinal and transversal magnetostriction were thoroughly investigated in the range 100-350 K and in the fields (up to 1.2 T) applied along and perpendicularly to the hexagonal axis c.

The magnetostriction was determined using the two indexes: the first shows the direction α of the applied field and the second β shows the direction of the magnetostriction measurement.

Exchange interactions make an isotropic contribution into the magnetostriction deformation. The isotropic contribution does not depend on the directing cosines of the magnetization vector I and at the same time the single-ion interactions make anisotropic contributions depending on the direction of the magnetization vector.

The volume magnetostriction as a function of variables (T,H) can be presented as

$$\omega(T,H) = \lambda_{11}^{\alpha} + \frac{\sqrt{3}}{2}\lambda_{12}^{\alpha}\left(\alpha_z^2 - \frac{1}{3}\right) \quad , \tag{1}$$

where $\lambda_{11}^{\alpha}(T,H)$ consider isotropic pair exchange and pseudodipole interactions of two magnetic ions, $\lambda_{12}^{\alpha}(T,H)$ consider anisotropic interaction of the magnetic ion with the crystal field, which is created by surrounding ions of the crystal lattice, α_z- directing cosine of the magnetization vector I. From (1) one may calculate the volume magnetostricitons ω_a ($H \parallel a$) and ω_c ($H \parallel c$):

$$\omega_a = 2\lambda_{aa} + \lambda_{ac} = \lambda_{11}^{\alpha} - \frac{1}{2\sqrt{3}}\lambda_{12}^{\alpha} \quad , \tag{2}$$

$$\omega_c = 2\lambda_{ca} + \lambda_{cc} = \lambda_{11}^{\alpha} + \frac{1}{\sqrt{3}}\lambda_{12}^{\alpha} \quad . \tag{3}$$

Thereby the induced volume magnetostriction is anisotropic relatively to the direction of the field H, as a result of the single-ion λ_{12}^{α} contribution. We calculated the values of ω_a and ω_c from the experimental data of the magnetostrictions λ_{ca}, λ_{aa}, λ_{ac} and λ_{cc} using the formulas (2) and (3). Temperature dependencies show that ω_a and ω_c have giant values close to the Curie temperature: $\omega_a \approx 360 \cdot 10^{-6}$ and $\omega_c \approx 250 \cdot 10^{-6}$ in the field $\mu_0 H = 1.2$ T.

It should be noticed that the changes of $\omega_\perp(H) - \omega_S(0)$ and $\omega_\parallel(H) - \omega_S(0)$, where ω_S is spontaneous magnetostrictive deformation, are the effects induced by magnetic field.

The case when H⊥c (the field applied along the easy axis) corresponds to the forced magnetization as spin fluctuations close to T_C are suppressed by the magnetic field. In case when the field is applied along the hard axis H∥c in the low symmetry phase where $m_\perp \neq 0$, $m_\parallel \neq 0$ (where m - relative magnetization, $m = I/I_0$, I - spontaneous magnetization, I_0 – spontaneous magnetization at 0 K) the process of magnetization at the phase transition is more complicated: with addition to the forced magnetization the magnetization vector sequentially turns towards the direction of the hard axis, and at the same time the stimulation of the transverse spin waves are also suppressed. The dependence of the volume magnetostriction ω_a on the square of magnetization $m_\perp^2$ is shown in Fig.1.

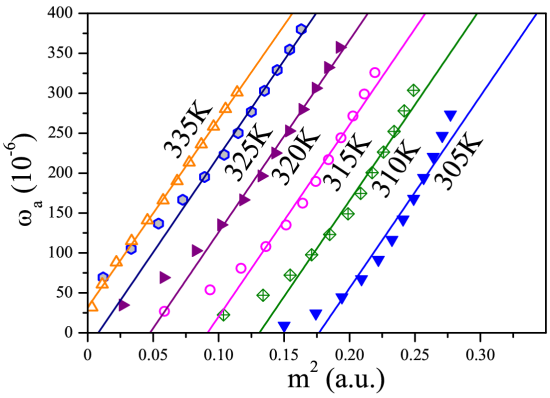


Fig.1. The volume magnetostriction ω_a versus square of relative magnetization $m_\perp$.

According to the experimental data obtained in the field higher than the field of technical saturation where the forced magnetization occurs, we receive: $d\omega/dH = 31 \cdot 10^{-6}$ kOe^{-1}, dI/dT = –10 Gs/K for the field of 1 T. The value of compressibility for Y_2Fe_{17} equals $\kappa = 1.05 \cdot 10^{-3}$ kBar^{-1}.

According to this we found the exchange integral variation with the change of the unit cell volume V. According to the fact that T_C is proportional to the exchange integral (A) between the Fe atoms, we receive:

$$\alpha = \frac{dlnA}{dlnV} = \frac{dlnT_c}{dlnV} \quad . \tag{4}$$

We found that for Y_2Fe_{17} α = 9.1. In rare-earth metals the α value (for Gd α = 2 and for Tb α = 1.8) is significantly less than our result for Y_2Fe_{17}. Relative variation of exchange interaction integral at the cell volume change is extremely high. Similarly to this, the forced magnetostriction in Y_2Fe_{17} reaches high values. The given property can be explained by existence of abrupt change of the exchange integral between Fe atoms in 4f positions that form dumbbell-like pairs perpendicular to the hexagon composed of the nearest Fe atoms in the positions 12j. These interactions turn to be negative as the distance between the the Fe atoms in the positions 4f-4f is very small. According to the theory of the induced magnetostriction, the anisotropic single-electron jumps occur in Y_2Fe_{17} in ”dumbbells” of the Fe atoms in the positions 4f. These ”jumps” are very sensitive to distances between the Fe atoms and the unit cell volume.

The work was supported by RFBR grants # 13-02-00916 and # 12-02-31516.

ЭФФЕКТ ХОЛЛА В РАЗБАВЛЕННОМ МАГНИТНОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ ДО 7 ГПа

[1]Моллаев А.Ю., [1]Камилов И.К., [1]Арсланов Р.К., [1]Арсланов Т.Р., [1]Залибеков У.З., [2]Новоторцев В.М., [2]Маренкин С.Ф., [3]Трухан В.М., [3]Шёлковая Т.В.

[1]ФГБУ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, 367003, Махачкала, Россия, e-mail: a.mollaev@mail.ru
[2]ФГБУ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, г. Москва, Россия
[3]ГНПО Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, 220072, ул. П. Бровки 19, г. Минск, Беларусь

Физика явления эффекта Холла в ферромагнитных полупроводниках обсуждается, интенсивно и спорно начиная с 1950-х годов. На основе многочисленных экспериментальных данных по ферромагнитным материалам было установлено эмпирическое соотношение, предложенное для Холловского сопротивления:

$$\rho_{xy}=R_0\mu_0 H+R_A\mu_0 M \qquad (1)$$

где H – прикладываемое внешнее магнитное поле и M спонтанная намагниченность, коэффициент R_0 входящий в первый член выражения (1) представляет нормальный или обычный коэффициент Холла, в тоже время коэффициент R_A пропорциональный M представляет необычный или аномальный Холл коэффициент, обусловленный аномальным процессом рассеяния с участием спин-орбитального взаимодействия. Поскольку R_A проявляется только в магнитных материалах, механизмы его возникновения могут быть разнообразными – вызванные как с внешними, в том числе «косыми» и прыжковыми рассеяниями [1,2], так и внутренними процессами рассеяниями, связанными с Берри фазой Блоховских электронов [3].

В данной работе представлено экспериментальное исследование эффекта Холла в разбавленном магнитном полупроводнике – в ферромагнитном халькопирите $CdGeAs_2$:Mn с

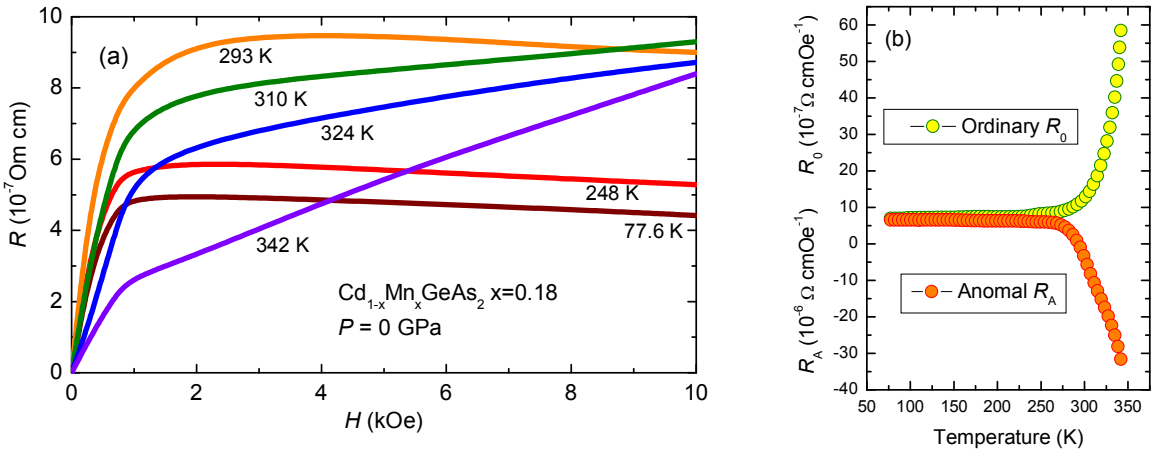


Рис 1. (a) Магнетополевые зависимости Холовского сопротивления в поле до 10 кЭ при различных значениях температуры для $CdGeAs_2$:Mn с x=0.18. (b) Температурная зависимость нормального R_0 и аномального R_A коэффициентов Холла для $CdGeAs_2$:Mn с x=0.18.

T_C выше 300 K на основе измерений температурных и барических зависимостей. Магнетополевые зависимости Холовского сопротивления R для образца $CdGeAs_2$:Mn с x=0.18 были измерены в поле до 10 кЭ в интервале температур 77-400 K (Рис. 1a). Как следует из данного рисунка, кривые Холовского сопротивления с увеличением температуры от 77 K до 342 K демонстрируют области спонтанной намагниченности, свидетельствуя о ферромагнитном состоянии. Далее на Рис 1 (b) приведены нормальная и аномальная составляющие эффективного Холла, определенные из температурной зависимости Холовского сопротивления. Ясно следует поведение как нормального R_0 так и аномального R_A коэффициентов Холла для $CdGeAs_2$:Mn с x=0.18 практически не зависит от температуры при T<270 K и далее при T~300 K существенно возрастают. Кроме того, видно, что нормальный коэффициент Холла положителен и не меняет знака в исследуемом интервале температур, что обусловлено доминирующим дырочным вкладом в образце. В близи T_C, однако, никаких особенностей не наблюдается, но производные dR_0/dT and dR_A/dT имеют экстремумы при T>250 K. Стоит отметить, что подобное поведение Холовского сопротивления и коэффициентов Холла для состава $CdGeAs_2$:Mn с x=0.24 наблюдалось в [4].

Измерения зависимостей транспортных свойств от давления – удельного сопротивления $\rho(P)$ и эффективного Холла $R_H(P)$, а так же Холовского сопротивления от внешнего поля и фиксированного давления производилось в аппарате высокого давления *Тороид*, создающего всестороннее гидростатическое давление до 9 ГПа [5]. Все измерения проводились в комнатном режиме температур. На Рис. 2(a) представлены зависимости нормализованного к атмосферному давлению ρ(P) и $R_H(P)$ для образца $CdGeAs_2$:Mn с x=0.18.

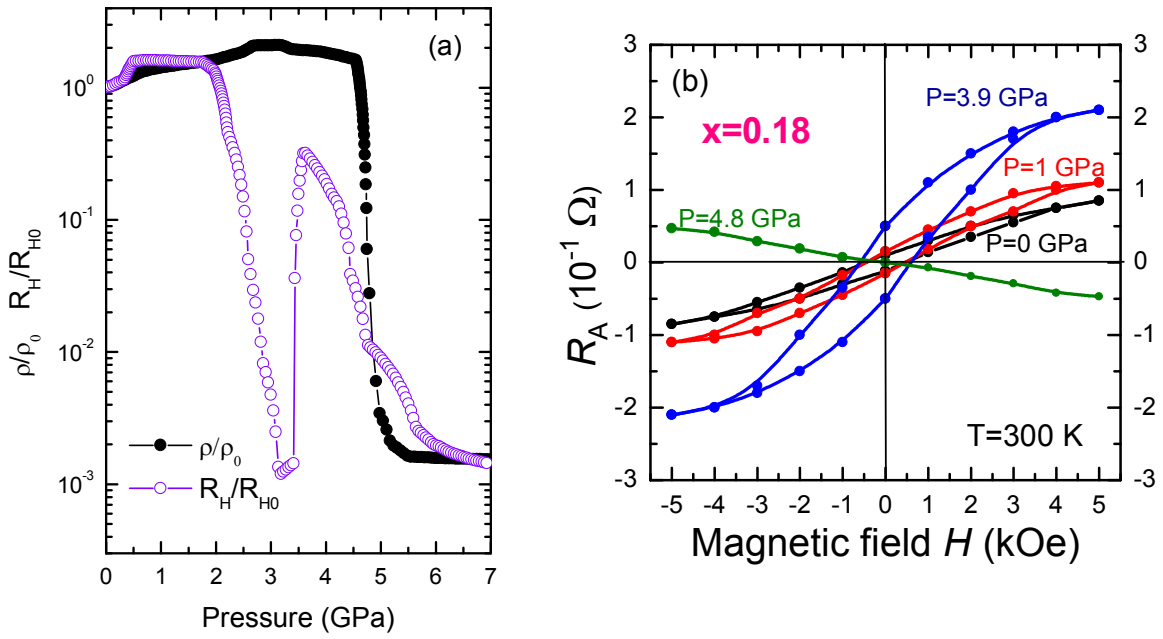


Рис 2. (a) Зависимости транспортных свойств нормализованного удельного сопротивления ρ/ρ_0 и эффективного коэффициента Холла R_H/R_{H0} для $CdGeAs_2$:Mn с x=0.18 измеренные при T=300 K. (b) Петли гистерезиса для аномального коэффициента Холла измеренные в максимальном поле H = 5 кЭ при фиксированных значениях давления и комнатной температуре. Кривая при P = 4.8 ГПа инвертирована относительно оси Y.

Как следует из хода кривой $\rho(P)$ при давлении P>3 ГПа наблюдается максимум и далее резкое уменьшение сопротивления, связанное с переходом полупроводник – метал. В то же время зависимость $R_H(P)$ демонстрирует аномальное поведение при P~3 ГПа с изменение знака эффективного Холл коэффициента. Более того, зависимости $\rho(P)$ и $R_H(P)$ при обратном ходе давления наблюдаются гистерезисы, которые указывают об обратимости наблюдаемых переходов под давлением. Стоит отметить, что гистерезисное поведение, в частности для $R_H(P)$ может свидетельствовать о существенном вкладе аномального коэффициента Холла, связанного с наличием вторых фаз в $CdGeAs_2$:Mn [6].

На Рис. 2(b) представлены петли гистерезиса аномального Холла R_A наблюдаемы в магнитном поле H=5 кЭ и T=300 K. С увеличением приложенного давления до P=3.9 ГПа, наблюдается заметное увеличение намагниченности, значение коэрцитивной силы составляет около 0.6 кЭ при начальном значении 0.42 кЭ. С точки зрения наличия вторых металлических фаз с MnAs [6], подобное поведение намагниченности под давлением может быть противоречивым, однако рост намагниченности может быть объяснен как метамагнитный переход, индуцированный давлением [7]. Дальнейшее повышение давления, как следует из зависимости $R_A(H)$ приводит к уменьшению петли гистерезиса и при значении P = 4.8 ГПа петля исчезает, что ясно свидетельствует об исчезновении ферромагнитного состояния и индуцированным давлением переходом ферромагнетик-парамагнетик. Таким образом, подобное необычное поведение аномального коэффициента Холла демонстрирует две особенности связанные с магнитными превращениями, наблюдаемыми в $CdGeAs_2$:Mn с x=0.18.

В заключении на основе результатов температурных исследований по эффекту Холла установлено, что вблизи T_C наблюдается значительный рост нормального и аномального коэффициентов Холла. При низких температурах проводимость осуществляется, в основном, за счет перескоков между локализованными состояниями, а в окрестности T_C за счет активации дырок на край подвижности. Зависимость эффективного Холла при высоком давлении в области перехода полупроводник демонстрирует аномальное поведение, связанное с изменением знака коэффициента Холла, что может говорить о значительном влиянии аномальной составляющей R_A. Из анализа зависимости Холловского сопротивления от внешнего поля, показано, что при давлении P = 3.9 ГПа происходит не типичное повышение намагниченности и при P = 4.8 ГПа переход ферромагнетик – парамагнетик.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № 2 «Вещество при высоких плотностях энергии» Секция 2 «Вещество в условиях высокого статического сжатия».

[1] G. Sundaram and Q. Niu, Phys. Rev. B **59**, 14915 (1999).
[2] Y. Yao *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 037204 (2004).
[3] G. Mihály, M. Csontos, S. Bordács *et al.* Phys. Rev. Lett. **100,** 107201 (2008).
[4] R. Arslanov, A. Mollaev, I. Kamilov, *et al*. Phys. Stat. Sol. (b) **250**, No. 4, 736–740 (2013)
[5] L.G. Khostantsev, V. N. Slesarev and V. V. Brazhkin, High Press. Res. **24**, 371 (2004).
[6] L. Kilanski, *et al.* Solid State Commun. **151**, 870 (2011).
[7] А.Ю. Моллаев и *др.* Письма в ЖЭТФ **91**, 9, 524 (2010).

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАБОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 2-300К

[1]Митрошенков Н.В., [1]Новиков В.В., [1]Матовников А.В., [1]Авдащенко Д.В., [2]Морозов А.В.

[1]Брянский государственный университет им. акад. И.Г. Петровского 241037, РФ, г. Брянск, ул. Бежицкая , 14, e-mail: WeerM@yandex.ru
[2]Московский государственный университет природопользования 127550, РФ, г. Москва, Прянишникова, 19.

Для исследования синтезированы порошкообразные образцы тетраборидов РЗЭ. Методом Дебая-Шерера определены межплоскостные расстояния в кристаллических решетках изучаемых боридов, рассчитаны величины параметров *a* и *c* решётки тетраборидов РЗЭ при температурах 5-300К. Аномалии зависимостей *a(T)*, *c(T)* боридов, содержащих парамагнитные ионы R^{3+}, при низких температурах обусловлены магнитным упорядочением и искажениями структуры. В первом приближении при анализе зависимостей *a(T)*, *c(T)* боридов мы не учитывали возможную электронную составляющую, полагая, что тепловое расширение LuB_4 обусловлено только фононным вкладом: $a(T)=a_{lat}(T)$, $c(T)=c_{lat}(T)$.

Используя соотношение $\beta_{LuB4}(T)/ C_{LuB4}(T) = \beta_{RB4lat}(T)/ C_{RB4lat}(T)$ и температурные зависимости решёточных теплоёмкостей $C_{RB4lat}(T)$ из работ [[1], [2], [3]], рассчитаны зависимости $\beta_{RB4lat}(T)$ тетраборидов, из которых в свою очередь, определены температурные изменения объёма элементарной ячейки $V_{RB4lat}(T)$, обусловленные их фононными подсистемами.

Анализ температурных зависимостей $V_{RB4lat}(T)$ выполнен с привлечением приближения, изложенного в работе [[4]]. Для акустических фононов принято дебаевское приближение; оптические фононы рассмотрены в модели Эйнштейна.

В соответствии с принятой моделью относительное изменение объёма элементарной ячейки боридов определено, как $\Delta V(T)/V(T_0)=(V(T)- V(T_0))/V(T_0)=(x_T-x_{T0})/ x_{T0}$ *(1)*

В принятом приближении величина x_T, без учёта вклада свободных электронов, рассчитана по соотношению: $x_T = \frac{3g}{4c^2}(\varepsilon - G\varepsilon^2 - F\varepsilon^3)$, (2)

где $\varepsilon = 3k_1k_bT(\frac{T}{\theta_{D1}})^3 \times \int_0^{\frac{\theta_{D1}}{T}} \frac{z^3dz}{e^z-1} + 3k_2k_bT(\frac{T}{\theta_{D2}})^3 \times \int_0^{\frac{\theta_{D2}}{T}} \frac{z^3dz}{e^z-1} + k_3\frac{k_b\theta_E}{e^{\theta_E}-1}$ *(3)*.

Здесь θ_{D1}, θ_{D2}, θ_{E1} – характеристические температуры Дебая и Эйнштейна; *G, F, c, g, f* – константы, характерные для изучаемого вещества; T_0=300K.

Введение в рассмотрение двух дебаевских вкладов в тепловое расширение с температурами θ_{D1}, θ_{D2} обусловленно сложностью кристаллической решетки тетраборидов RB_4, а также очевидным присутствием двух дебаевских составляющих в температурных зависимостях их теплоёмкости $C_{RB4lat}(T)$. Рисунки 1, 2 иллюстрируют выявленные закономерности на примере температурных зависимостей теплоёмкости и объёма элементарной ячейки тетраборида лютеция.

Как отмечено в работе [[5]], удовлетворительное описание температурной зависимости теплоёмкости вещества может быть достигнуто с помощью различных комбинаций дебаевских и эйнштейновских вкладов с различными наборами характеристических температур θ_{Di}, θ_E. Мы выбрали такие комбинации θ_{Di}, θ_{Ei}., которые одновременно

наилучшим образом описывают как зависимости $C_{Vlat}(T)$, так и $\Delta V(T)/V(T_0)$. В таблице 1 приведены параметры аппроксимации экспериментальных температурных зависимостей теплоёмкости и теплового расширения изученных тетраборидов.

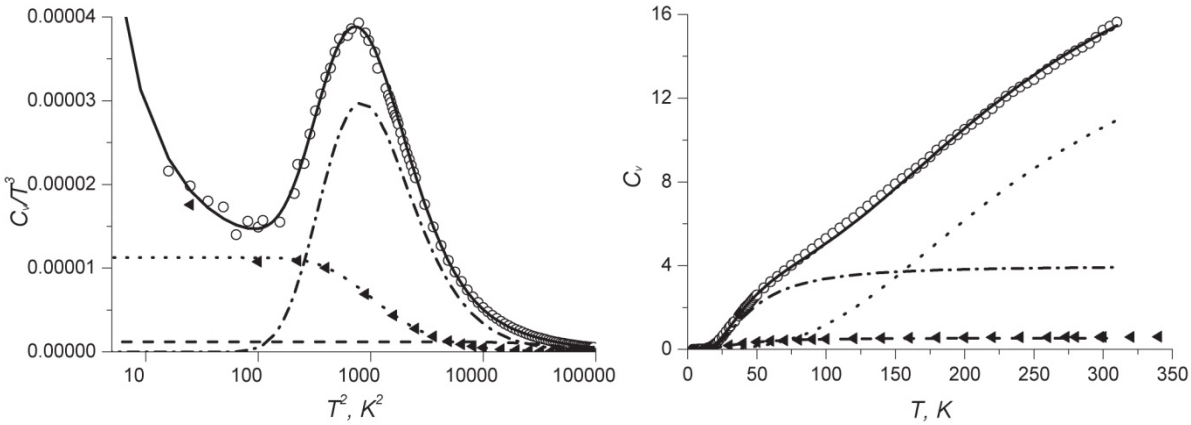


Рисунок 1 - Теплоёмкость LuB_4 Кружки экспериментальные величины, штриховая линия - первая дебаевская составляющая (θ_{D1}= *1060K)*; пунктирная линия - вторая дебаевская составляющая (θ_{D2}=*156K)* ; штрих-пунктирная линия – эйнштейновская составляющая (θ_E=*142K)*; сплошная линия – сумма дебаевских, эйнштейновского вкладов в теплоёмкость LuB_4, а также вклада электронного газа C_{el} $C_v=k_1C_{D1}+k_2C_{D2}+k_3C_E+C_{el}$; ромбы – теплоёмкость металлического лютеция.

Таблица 1. Параметры приближения Дебая-Эйнштейна для аппроксимирования температурных изменений теплоёмкости теплового расширения тетраборидов RB_4

	Теплоёмкость						Тепловое расширение					
RB_4	θ_{D1},k	k_1	θ_{D2},k	k_2	$\theta_{E,}$k	k_3	θ_{D1},k	k_1	θ_{D2},k	k_2	$\theta_{E,}$k	k_3
LuB_4	1060	0.74	156	0.022	142	0.16	1065	0.74	156	0.022	142	0.3
GdB_4	1080	0.74	161	0.022	148	0.14	1075	0.74	161	0.022	148	0.3
TbB_4	1060	0.74	159	0.022	145	0.15	1067	0.74	159	0.022	145	0.3
DyB_4	1070	0.74	156	0.022	146	0.145	1065	0.74	156	0.022	146	0.3
HoB_4	1060	0.74	157	0.022	145	0.145	1074	0.74	157	0.022	145	0.3
ErB_4	1060	0.74	160	0.022	146	0.14	1055	0.74	160	0.022	146	0.3

Очевидно, дебаевский характер колебаний с температурами θ_{D1} вблизи 1000К следует приписать колебаниям на связях “бор-бор”. В кристаллических структурах тетра- и гексаборидов появляются компактные образования жёстко связанных между собой атомов – октаэдры из шести атомов бора, которые могут быть рассмотрены как молекулы B_6. Выявленный эйнштейновский вклад в величины $C_{Vlat}(T)$ тетраборидов мы сопоставляем с колебаниями на связях $R\text{-}B_6$. Низкочастотный дебаевский вклад с характеристическими температурами θ_{D2} мы относим к колебаниям подршётки РЗ-металла.

Правомерность принятого распределения мод по связям в кристаллической решётки тетраборидов подтверждается сопоставлениием полученных результатов с температурной зависимостью теплоёмкости металлического лютеция по данным работы [[6]], близким к результатам [[7]] (рис. 2).

Магнитная составляющая

На рис. 3 приведены температурные изменения относительных величин магнитных составляющих теплового расширения, полученных вычитанием решёточной

составляющейиз полных величин параметров решётки. Для анализа температурных зависимостей магнитных составляющих теплового расширения $\Delta a_m(T)$, $\Delta c_m(T)$ DyB_4 применён подход, предложенный для ферромагнетика DyB_2 в работе [[8]]. Принятое приближение основано на модели Гейзенберга, в соответствии с которой парамагнитный ион в упорядоченном состоянии взаимодействует с ближайшими соседями с энергией $E=zYs^2$, где z – координационное число решётки (для DyB_4 z=5), Y – обменный интеграл, s – спин иона (для Dy^{3+} s=5/2).

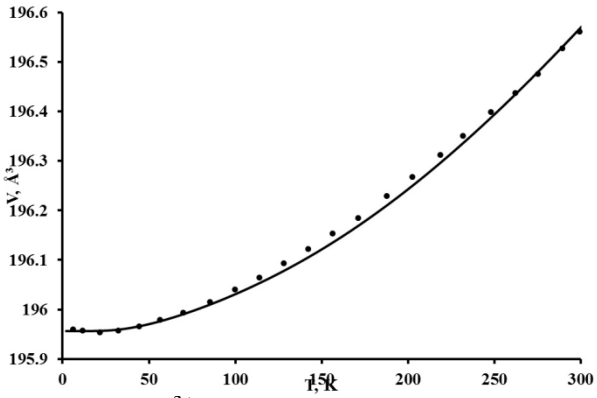


Рисунок 2 – Объём элементарной ячейки LuB_4. Кружки – экспериментальные значения; сплошная линия аппроксимация в приближении изложенном в работе [[4]]

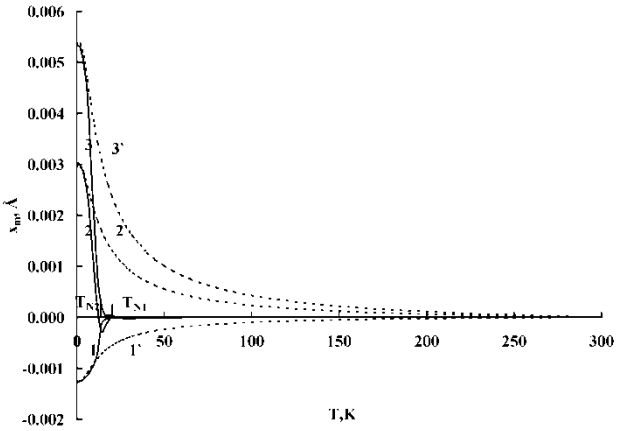


Рисунок 3 - Магнитные составляющие теплового расширения DyB_4. 1 – $\Delta a_{m\ exp}$; 1`- $\Delta c_{m\ exp}$; 2- $\Delta c_{m\ exp}$; 2` - $\Delta c_{m\ calc}$; 3- $\Delta b_{m\ exp}$; 3` - $\Delta b_{m\ calc}$

Полагая энергию взаимодействия в неупорядоченном состоянии равной нулю, исходя из наилучшего соответствия расчётных величин $\Delta a_m(T)$, $\Delta c_m(T)$ (штриховые линии на рис. 3) определены величины обменных параметров: $Y_a/k \approx Y_c/k$=0,4К. Следует отметить, что полученные значения обменных параметров в 1,5 – 2 раза меньше определённых из калориметрических данных (0,96К и 0,69К по величинам изменения энтальпии ΔH_m и температурной зависимости магнитной составляющей теплоёмкости $C_m(T)$ [[3]]). Также обращает на себя внимание заметная разница температурных зависимостей величин $\Delta a_m(T)$ и $\Delta a_{mcalc}(T)$, $\Delta c_m(T)$ и $\Delta c_{mcalc}(T)$ при температурах выше T_{N1}, T_{N2}. Возможная причина такого расхождения – недостаточность рассмотрения взаимодействия лишь в пределах первой координационной сферы антиферромагнитно упорядоченной системы атомных магнитных моментов.

[1] V. V. Novikov, N. V. Mitroshenkov, A. V. Morozov , A. V. Matovnikov. J Therm Anal Calorim, DOI 10.1007/s10973-012-2814-4.
[2] V. V. Novikov, N. V. Mitroshenkov, A. V. Morozov, A. V. Matovnikov, and D. V. Avdashchenko. J. Appl. Phys. **111**, 063907 (2012).
[3] В.В. Новиков, А.В. Морозов, А.В. Матовников, Д.В. Авдащенко, Я.Н. Полесская, Н.В. Сахошко, Б.И. Корнев, В.Д. Саломенник, В.В. Новикова. ФТТ **53**, 1743 (2011)
[4] G. D. Mukherjee, C. Bansal, and A. Chatterjee. Phys. Rev. Lett. **76**, 1876 (1996).
[5] A. P. Ramirez, G. R. Kowach. Phys. Rev. Lett. **80**, 4903. (1998).
[6] L. D. Jennings, R. E. Miller, F. H. Spedding. J. Chem. Phys. **33**, 1849 (1960).
[7] J. J. Tonnies, K. A. Gschneidner, F. H. Spedding. J. Appl. Phys. **42**, 3275 (1971).
[8] В.В.Новиков, Т.А.Чукина, А.А.Веревкин. ФТТ **52**, 339 (2010).

STUDY OF MAGNETIC ORDERING IN NICKEL OXIDE BY RAMAN SPECTROSCOPY AND NEUTRON SCATTERING

[1]Mironova-Ulmane N., [1]Kuzmin A., [2]Balagurov A.M., [2]Bobrikov I.A., [3]Grabis J., [4]Sildos I.

[1]Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Kengaraga street 8, LV-1063 Riga, Latvia, e-mail: nina@cfi.lu.lv
[2]Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, RU-141980 Dubna, Russian Federation
[3]Institute of Inorganic Chemistry, Riga Technical University, Miera street 32, LV-2169 Salaspils, Latvia
[4]Institute of Physics, University of Tartu, Rija street 142, EE-51014 Tartu, Estonia

Nickel oxide NiO is a type-II easy-plane antiferromagnet (S=1) with the Néel temperature T_N=523 K [1]. In paramagnetic state NiO has rock-salt-type structure (space group Fm-3m). The transition to the antiferromagnetic (AFM) state below T_N is accompanied by a weak rhombohedral distortion (space group R-3m) with a contraction of the cubic unit cell along the <111> axes. The rhombohedral cell parameters are a_R=2.9533 Å, α=60.037° at 295 K [2]. In AFM state, the crystallographic twins result in the formation of twin-domains (T-type) having the walls at twin interfaces [3, 4, 5]. In T-domains spins order ferromagnetically in {111} planes, but the AFM alignment of spins occurs in adjacent planes [6]. T-domains originate from the variety possible for the direction of the easy plane [4]. Experimentally the domain structure of NiO has been studied in the past using neutron diffraction [4] and polarized optical microscopy [4-9].

The AFM ordering and rhombohedral distortion have been also found in NiO nanopowders [10]. It was proposed that more than two magnetic sublattices as in bulk AFM nickel oxide exist in NiO nanoparticles [11]. Besides AFM ordered core, NiO nanoparticles are supposed to have magnetically disordered uncompensated surface spins [11]. With size reduction, NiO nanocrystals show a crossover in magnetic properties: this has been related to the lattice expansion and a weakening of superexchange interactions in multisublattices [12].

In this study we have used cross-polarized optical microscopy and Raman spectroscopy to probe the twin-domain structure in NiO single-crystals having three orientations: (100), (110), and (111). The neutron scattering method was employed to probe a correlation between the size of the coherently scattering structural and magnetic regions in NiO nanopowders.

Two groups of nickel oxide samples were studied in the present work: (i) single-crystals NiO(100), NiO(110), and NiO(111) and (ii) powders with the grain size of 13-1500 nm. Single-crystals were grown epitaxially by the method of chemical transport reaction on single-crystalline MgO substrates cut along (100), (110) and (111) directions [13]. Note that due to very small mismatch (<1%) between the lattice constants of NiO and MgO, nickel oxide grows epitaxially on MgO and maintains the substrate orientation.

The four powder samples (S1, S2, S3 and S4) were prepared according to the procedure described in [10]. The average grain sizes determined from the BET specific surface area measurements were 13 nm (S1), 100 nm (S2), 138 nm (S3) and 1500 nm (S4).

Domain structure was measured at room temperature using cross-polarized set-up of an inverted Nikon ECLIPSE TE2000-S optical microscope through Nikon Plan Fluor 40x (NA=0.75) optical objective. Raman spectra were measured at room temperature through 50x microscope objective using a Renishaw inVia micro-Raman spectrometer equipped with argon laser (514.5 nm, max cw power P_{ex}=10 mW). The neutron diffraction patterns were measured at room temperature using high resolution Fourier diffractometer (HRFD) at the IBR-2 pulsed reactor in Dubna [14].

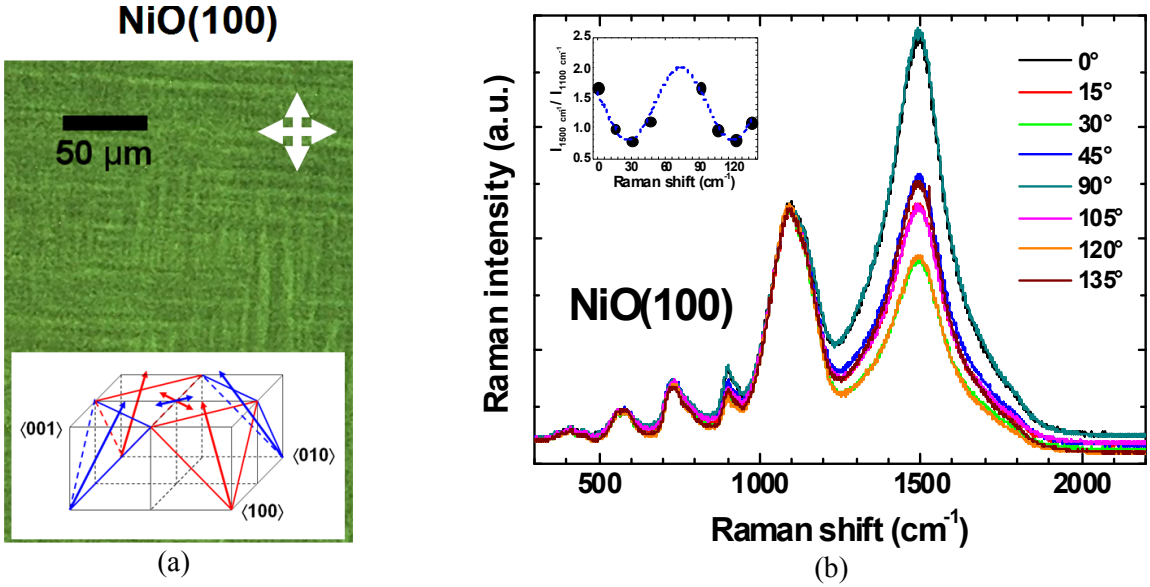


Fig. 1. (a) Twin domain structure observed at room temperature using cross-polarized optical microscopy in NiO(100) single crystal. The inset shows the model for the domains and domain walls. (b) Room temperature micro-Raman spectra of NiO(100) single crystal, obtained by the laser light with a polarization orthogonal to the direction <100>. The inset shows the variation of the intensities ratio I(1500 cm^{-1})/I(1100 cm^{-1}) versus the angle of sample rotation.

The AFM twin-domain structure was observed on NiO(100) and NiO(110) single-crystal surfaces using cross-polarized optical microscopy at room temperature, whereas no domain structure was observed for mono-domain NiO(111) sample. The magnetic domain pattern for NiO(100) is chess-like, whereas it is strip-like for NiO(110). An illustration for NiO(100) is shown in Fig. 1(a), where the inset provides with the explanation of the domain pattern origin. In AFM phase, a rhombohedral deformation of the original cubic lattice is caused by the interaction between (111) planes of ferromagnetically ordered spins. Therefore, the single crystal breaks down into twin-domain structure having a compression axis along one of the four [111] directions. For NiO(100), this leads to the formation of a chess-like domain pattern with perpendicular (90°) orientation of the magnetic domains.

The difference in the relative domains orientation can be also observed by detecting spin related contribution in Raman scattering, which is dominated by two-phonon (2LO mode at 1100 cm^{-1}) and two-magnon (at 1500 cm^{-1}) bands (Fig. 1(b)) [15]. The two-magnon band is a good candidate to probe magnetic domain structure. However, since it is difficult to determine the absolute cross section of the Raman signal, one can use the ratio of the magnon-to-phonon bands. The inset in Fig. 1(b) shows the variation of the intensities ratio I(1500 cm^{-1})/I(1100 cm^{-1}) versus the angle of sample rotation in the (100) plane: the Raman spectra coincide after sample rotation by 90° for NiO(100) (or by 180° for NiO(110)). The mono-domain NiO(111) does not show any sample orientation dependence of the Raman signal, and the ratio of the two-magnon/two-phonon remains constant. These values are in agreement with those expected from the domain patterns [13].

Neutron diffraction patterns for NiO powders S1-S4 are shown in Fig. 2. Upon a decrease of the crystallite size, the unit cell parameter remains mostly constant, but the width of the diffraction peaks increases. However, a small (0.16%) increase in the cell volume was observed for the sample S1 with $L_{BET} \approx 13$ nm. This result agrees with an increase of the lattice parameter in nanosized NiO known from x-ray diffraction [12] and x-ray absorption spectroscopy [16].

Table 1. NiO grain size L_{BET} (in nm) determined from the BET specific surface area measurements. The sizes (in nm) of coherent neutron scattering regions L_{nuc} and L_{mag} calculated from the width of the nuclear and magnetic reflections, respectively.

Sample	S1	S2	S3	S4
L_{BET}	13	100	138	1500
L_{nuc}	9.3-10.6	94-102	89-123	>380
L_{mag}	<10	37-43	101-133	>280

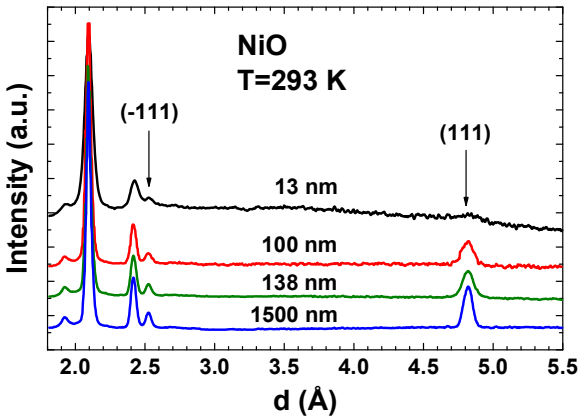


Fig. 2. Low resolution neutron diffraction patterns for large d_{hkl} in NiO powders. The positions of the magnetic peaks (-111) and (111) are indicated.

The sizes of the coherently scattering blocks, estimated from the peak widths of the nuclear and magnetic reflections, are given in Table 1. In the samples S3 and S4 with the grain sizes of 138 and 1500 nm, respectively, the average size of the coherently scattering structural and magnetic regions coincides and is large, but smaller than the grain size estimated by BET analysis. When the grain size is reduced down to 100 nm (sample S2), it becomes comparable to that of the crystallites, whereas the magnetic coherence length is about three times smaller. Finally, the long-range magnetic order becomes largely destroyed in the sample S1 with the smallest grain size of 13 nm.

This work was supported by Latvian Science Council Grant No. 187/2012 & 402/2012 and by the European Union through the European Regional Development Fund (Centre of Excellence "Mesosystems: Theory and Applications", TK114).

[1] W. L. Roth. Phys. Rev. B **110**, 1333 (1958).
[2] D. Rodic, V. Spasojevic, V. Kusigerski, R. Tellgren, H. Rundlof. Phys. Stat. Sol. (b) **218**, 527 (2000).
[3] R. M. Sabitov, M. M. Faratdinov. Fiz. Tverd. Tela **12**, 1661 (1970).
[4] W. L. Roth. J. Appl. Phys. **31**, 2000 (1960).
[5] J. N. Armstrong, M. R. Sullivan, H. D. Chopra. Phys. Rev. B **80**, 104429 (2009).
[6] H. Komatsu, M. Ishigame. J. Mat. Sci. **20**, 4027 (1985).
[7] S. Saito, M. Miura, K. Kurosawa. J. Phys. C: Solid State Phys. **13**, 1513 (1980).
[8] V. S. Mandel, L. T. Emeljanova, M. M. Lebedev. Fiz. Tverd. Tela **12**, 1625 (1970).
[9] N. A. Mironova, A. I. Belyaeva, O. V. Miloslavskaya, G. V. Bandurkina. Ukr. Fiz. Zur. **5**, 848 (1981).
[10] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, J. Grabis, I. Sildos, V.I. Voronin, I.F. Berger, V.A. Kazantsev. Solid State Phenom. **168-169**, 341 (2011).
[11] R.H. Kodama, S.A. Makhlouf, A.E. Berkowitz. Phys. Rev. Lett. **79**, 1393 (1997).
[12] L. Li, L. Chen, R. Qihe, G. Li. Appl. Phys. Lett. **89**, 134102 (2006).
[13] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Sildos, M. Pars. Centr. Eur. J. Phys. **9**, 1096 (2011).
[14] A.M. Balagurov. Neutron News **16**, 8 (2005).
[15] R. Cazzanelli, A. Kuzmin, G. Mariotto, N. Mironova-Ulmane. J. Phys.: Condens. Matter **15**, 2045 (2003).
[16] A. Anspoks, A. Kalinko, R. Kalendarev, A. Kuzmin. Phys. Rev. B **86**, 174114 (2012).

СОСТАВ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СТАЛЕЙ 12Х18Н9Т и 12Х18Н9

[1]Лухвич А.А., [1]Шукевич А.К., [2]Янушкевич К.И., [3]Ярмолинский В.А.

[1] ГНУ ИПФ НАН Беларуси, 220072 . РБ, г. Минск, ул. Академическая 16.
E-mail lab1 @ iaph.bas-net.by
[2] ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", 220072, РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19
E-mail kazimir@ifftp. bas-net.by
[3]ГНУ ИПМ, РБ, 220072, г. Минск, ул. Платонова 41, E-mail:iscentr@tut.by

Введение. Нержавеющие стали 12Х18Н9Т и 12Х18Н9 достаточно широко используются промышленностью, в том числе, и в атомном машиностроении. Установлено, что механические свойства и антикоррозионную стойкость изделий из этих сталей, в значительной мере, определяет их магнитная компонента. Поэтому актуальна задача быстрого и точного определения состава и количества слабомагнитной составляющей нержавеющих сталей, а также её влияние на кристаллическую структуру и величины основных магнитных характеристик. Поэтому экспресс - методы контроля малого количества (порядка нескольких долей процента) ферро- (ферримагнитной) фазы в нержавеющих сталях аустенитного класса востребованы и разрабатываются. Предварительные испытания показали, что созданные в ИПФ НАН Беларуси компактные приборы на основе магнитодинамического принципа позволяют решить эту задачу. Но остро возникла проблема эталонов для градуировки новых приборов. Существующие приборы позволяют определять магнитную компоненту начиная с 1% содержания магнитной фазы. Исходя из этого они обеспечены соответствующими эталонами. В качестве эталона принят δ-феррит, удельная намагниченность насыщения которого составляет ~125 $А \cdot м^2 \cdot кг^{-1}$. Создание новых эталонов для выявления магнитной компоненты с точностью долей процента возможно при наиболее точных сведениях о составе фаз, определяющих магнитные свойства нержавеющих сталей. Это обусловило цель настоящей работы. **Цель**: изучение элементного и фазового состава сталей 12Х18Н9Т и 12Х18Н9 с использованием современных методик и оборудования; изучение особенностей их кристаллической структуры и магнитных свойств.

Образцы и методы эксперимента. Исследование нержавеющих сталей 12Х18Н9Т и 12Х18Н9 осуществлено на образцах размерами 4×4×4 мм извлеченных по специальной методике из средней части пластин, поставляемых заказчиком. Тестовые измерения выявили сильную зависимость сигнала датчика магнитодинамического преобразователя от положения точки измерения относительно края пластины. Информативный сигнал при приближении к краю пластины, возрастает на порядок и более. Велика вероятность, что это следствие влияния пластической деформации краёв после вырубки пластин на гильотине. Элементный состав определен методом электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа. Сделана попытка точно определить фазовый состав, используя дифракцию обратно рассеянных электронов. Кристаллическая структура изучена методом дифракции рентгеновских лучей в Cu K_α - излучении. Температурные зависимости удельной намагниченности, с целью определения температур Кюри, изучены пондеромоторным методом в интервале температур 80-1100 К. Полевые зависимости удельной намагниченности исследованы в полях ±14 тесла.

Результаты эксперимента. Элементный состав нержавеющих сталей 12Х18Н9Т и 12Х18Н9 приведен в таблице 1. Содержание таблицы 1 подтверждает, что сплавы представляют собой нержавеющую сталь аустенитного типа. Образец под номером 1 относится к стали 12Х18Н9, а остальные (2-4) – к стали 12Х18Н9Т.

Таблица 1. Элементный состав образцов

№	C	S	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Ti	Fe
1	0,08	0,006	18,2	7,9	1,7	0,5	0,2	<0,02	
2	0,08	0,006	17,9	9,2	1,3	0,6	0,26	0,3	Осталь-
3	0,08	0,01	17,9	9,2	1.3	0,6	0,29	0,4	ное
4	0,12	0.011	18,2	8,9	0,7	0,6	0.25	0,6	

Результаты исследований методом точечного микрорентгеноспектрального анализа (диаметр информативной зоны 0,5мкм) приведены в таблице 2. Как видно из таблицы 2, содержание основных легирующих элементов существенно различается в области, которую металлография относит к аустениту и области феррита. Такое перераспределение легирующих элементов, носит название расслоения и вызывается, как правило, пластической деформацией. В основе этого явления лежит различная подвижность атомов углерода и хрома (у углерода она существенно выше). В результате приграничные области зерен обедняются хромом, который вместе с углеродом образует на границах карбиды типа $Cr_{23}C_6$. Следует заметить, что карбиды – причина межкристаллитной коррозии. Имеются также данные, что миграция атомов хрома из приграничной зоны зерна приводит к более низкой плотности отрицательного заряда на ионах Fe, что, в свою очередь, облегчает их взаимодействие с анионами агрессивной среды. Выяснение причин заметного перераспределения концентрации кремния между зерном и его границей требует дополнительных исследований. Металлографические исследования также указывают на возможность присутствия фаз аустенита и феррита в исследуемых сталях.

Таблица 2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа

Спектры	Зона	Cr	Ni	Si
Спектр 1	Аустенит	18,82	8,80	0,49
Спектр 2	Аустенит	19,97	7,28	0,44
Спектр 3	Аустенит	19,14	8,04	0,50
Спектр4	Аустенит	19,48	9,31	0.56
Спектр5	Феррит	21,14	5,81	2,43
Спектр 6	Феррит	22,61	4,37	5,28
спектр 7	Феррит	23,40	3,89	5.48
спектр 8	феррит	20,52	6,93	0,54

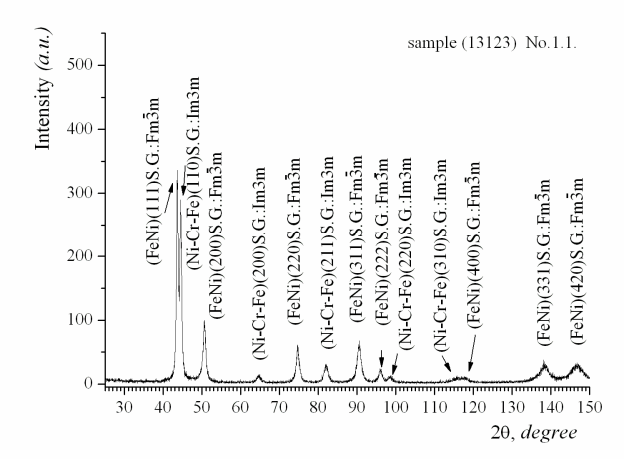


Рис.1. Рентгенограмма нержавеющей стали 12Х18Н9 в Cu K_α - излучении.

Рентгенофазовый анализ показал на наличие двух фаз: FeNi и NiCrFe в сталях 12Х18Н9Т и 12Х18Н9. Дифракционные рефлексы рентгенограммы рисунка 1 проиндицированы в соответствии с карточками 47-1417 и 35-1375 базы данных JCPDS PCPDFWIN 1998, v 2.00. Микрорентгеноспектральный анализ подтвердил, что в сталях

присутствуют "цепочки" следов фазы FeNi. На присутствие в сталях NiFe, аустенита и малых количеств α-Fe указывают результаты эксперимента методом дифракции обратно рассеянных электронов.

При изучении зависимостей *σ=f(T)* установлено, что величина температуры Кюри сталей заключена в интервале значений 825-850К. Этот результат находится в корреляции с диаграммой состояния бинарного разреза Fe-Ni. Для *δ*-феррита T_C = 883К, *σ* ~125 А·м^2·кг$^{-1}$. В данном случае *δ*-феррит малоэффективен в качестве эталона магнитодинамических датчиков. Анализ полевых зависимостей *σ=f(B)* показал, что удельная намагниченность не выходит на насыщение в магнитных полях до 14 Тесла. Очевидно, что намагниченность обусловлена кластерами. Высока вероятность, что это кластеры фазы FeNi. Кластерную природу слабого магнетизма изучаемых сталей подтверждает и смещение петель магнитного гистерезиса (см. вставку рис.2.).

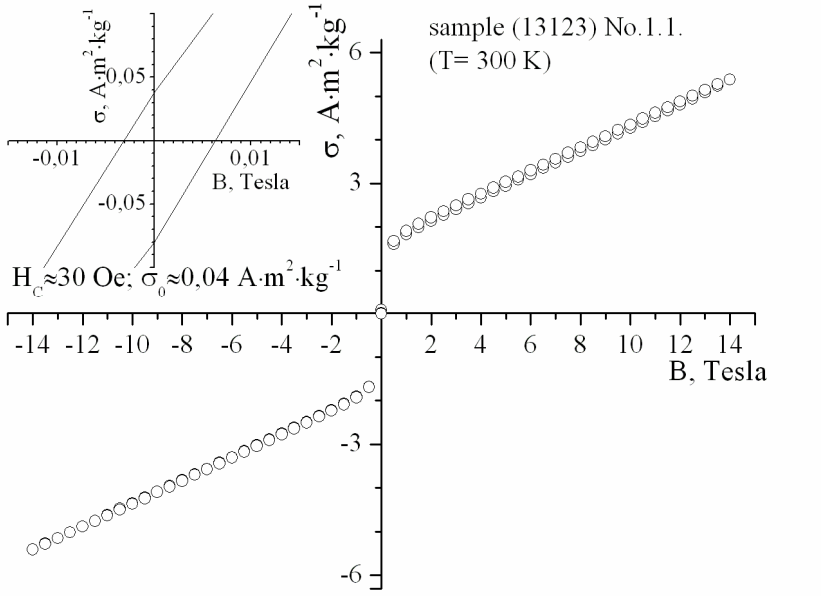


Рис.2. Полевая зависимость удельной намагниченности нержавеющей стали 12Х18Н9.

Выводы: Фазовый состав нержавеющих сталей 12Х18Н9Т и 12Х18Н9, согласно результатам рентгеноструктурного анализа, содержит две компоненты -FeNi и NiCrFe. Удельная намагниченность их при температуре ~78 К заключена в интервале величин 2,6–8,8 А·м^2·кг$^{-1}$. Нагрев образцов до 1100 К и медленное охлаждение в интервале 1100 - 300 К приводит к уменьшению удельной намагниченности до значений ~1,8-3,0 А·м^2·кг$^{-1}$. Температура Кюри сталей заключена в диапазоне 825 - 850К. На полевых зависимостях удельной намагниченности исследуемых образцов в полях ±14 Тесла отсутствует эффект насыщения, а петли магнитного гистерезиса сдвинуты относительно нулевого положения, что может быть следствием кластерной (либо суперпарамагнитной) природы слабого магнетизма исследуемых сталей. С учетом полученных результатов и следует создавать эталонные образцы для калибровки приборов, основанных на магнитодинамическом принципе работы, при определении в сталях малых (доли %) количеств компонент, в том числе, с небольшой удельной намагниченностью.

МЕХАНИЗМ ТЕРМОМАГНИТНОГО ЭФФЕКТА В СПЛАВЕ $Co_{67}Fe_{31}V_2$

Ковалев А.В.

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
188300 Гатчина, Орлова роща, ПИЯФ, kovalev@pnpi.spb.ru

Термомагнитный эффект, как метод получения постоянных магнитов, – частный случай наведенной магнитной анизотропии, для изучения природы которой оказалось удобным использовать анизотропные пленки сплава $Co_{67}Fe_{31}V_2$ толщиной 3 mkm [1]. Специальная методика рентгендифракционных измерений позволила определить моноклинную симметрию кристаллической структуры и показать, что рост остаточной намагниченности (гистерезисные кривые) после отжига пленок связан с упорядочением направлений осей b этой фазы. Необходимое условие существования спонтанной намагниченности – наличие в кристалле аксиальной оси, направление которой можно выбрать однозначным образом. Поэтому естественно предположить, что магнитные кристаллы диссимметричны по отношению к операции обращения времени [2]. Взаимосвязь кристаллических и магнитных текстур следует учитывать при изготовлении магнитных материалов и изучении их физических свойств. Автором, в частности, разработаны рефлектометрические методы определения одноосных и однонаправленных магнитных текстур ферромагнитных пленок, примеры использования которых приведены в статье [3].

Наиболее полная информация о процессе самоорганизации магнитной текстуры при термической обработке пленок получается методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов [4, 5]. При разных режимах нагрева-охлаждения были обнаружены корреляции величин индукции образцов с формой кривых малоуглового рассеяния. Однако однозначная трактовка экспериментальных данных получалась только для «низкотемпературного» ($t < 350°C$) отжига, причины чего стали понятны после измерений на массивных образцах толщиной 1.2 mm.

В первых опытах, как и для пленок, магнитное поле $H = 3$ Oe прикладывалось вдоль направления нейтронного пучка. До $t \approx 350°C$ температурные зависимости интенсивностей рассеянных нейтронов аналогичны результатам измерений на пленках (рис. 1). Но при бóльших температурах отжига видны их качественные отличия. Для двух типов образцов при $t > 350°C$ наблюдаются разные особенности измеряемых параметров, что связано с упорядочением атомов Co и Fe (обнаружено методом порошковой нейтронографии) и формированием некой мелкодисперсной фазы. Эти процессы дают разные вклады в интенсивности малоуглового рассеяния на пленках и массивных образцах, что, казалось бы, позволяет объяснить все показанные на рис. 1 результаты. Однако после отжига массивного образца и приложения к нему сильного магнитного поля обнаружено большое отличие интегральных интенсивностей «пиков» $J(+, +)$ и $J(–,–)$, величина отношения которых $Q(–,–)/Q(+, +)$ линейно зависит от толщины образца вдоль направления прямого пучка. (Символами (+,+), (–, –) и (+,–) обозначены направления спинов нейтронов до и после образца.) Такие измерения после разных режимов термической обработки образцов показали, что причиной обнаруженного эффекта, который наблюдается только для части кривой малоуглового рассеяния, совпадающей с областью расходимости прямого пучка, является интерференция рассеянной волны с частью первичной нейтронной волны.

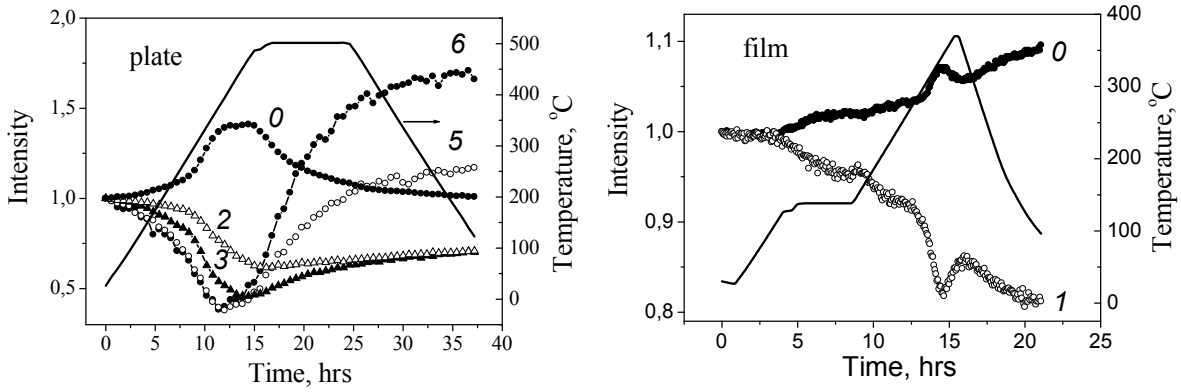


Рис. 1. Изменения интенсивностей в разных счетчиках детекторной системы (установка «Вектор», реактор ВВР-М) при отжигах пластинки и пленки сплава $Co_{67}Fe_{31}V_2$; номерам счетчиков n соответствуют интенсивности на углах $\vartheta = n(13)'$.

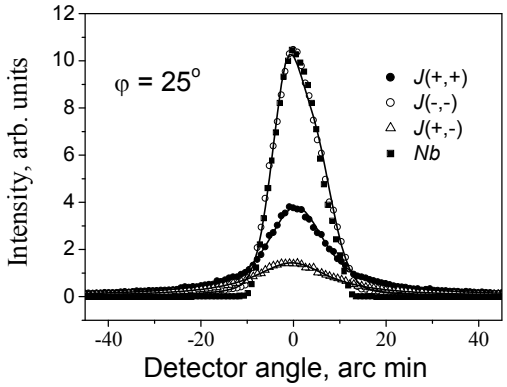


Рис. 2. Угловые распределения интенсивностей $J(+, +)$, $J(–,–)$ и $J(–, +)$ при H = 4.65 kOe и $\varphi \approx 25°$, где φ – угол между плоскостью образца и направлением нейтронного пучка; Nb – профиль первичного пучка, интенсивность которого нормирована на максимальную величину $J(–,–)$; сплошные линии – результаты аппроксимации экспериментальных данных суммами функций Гаусса и Лоренца.

Результаты нейтронографических измерений позволяют объяснить и причину качественных отличий результатов измерений при повторных циклах термической обработки пленок [4, 5]: в исходном состоянии имеется метастабильная неупорядоченная кристаллическая фаза, а упорядоченная фаза сохраняется после «высокотемпературного» отжига и охлаждения образцов.

Таким образом, все полученные на пленках результаты можно использовать при изучении особенностей термомагнитных эффектов в массивных образцах, а малоугловое рассеяние нейтронов оказывается уникальным методом для определения оптимального режима термомагнитной обработки.

[1] А.В. Ковалев. Междунар. научн. конф. „Актуальные проблемы физики твердого тела“.Сб. докл. Минск (2011). Т. 2. С. 45.
[2] А.В. Ковалев. Междунар. научн. конф. „Актуальные проблемы физики твердого тела“.Сб. докл. Минск (2005). Т. 1. С. 26.
[3] А.В. Ковалев. Конденсированные среды и межфазные границы, **14**, *2*, 310 (2012).
[4] А.В. Ковалев. Перспективные материалы *4*, 86 (2004).
[5] А.В. Ковалев. Поверхность *10*, 51 (2004).
[6] А.В. Ковалев, О.П. Смирнов. ФТТ **55**, 81 (2013).

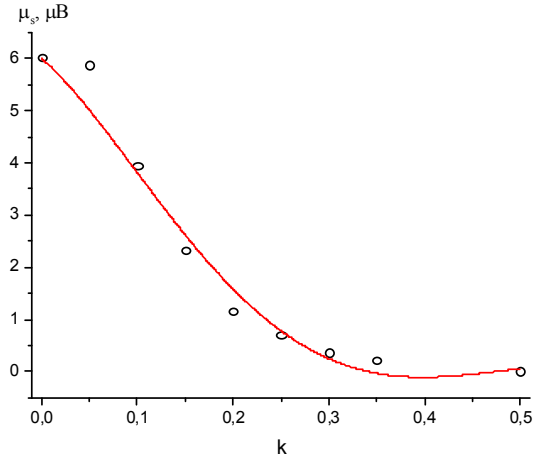
МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$ и $Fe_{1-x}Zn_xCr_2S_4$.

Кирдянкин Д.И., Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г.

Институт общей и неорганической химии РАН,
119991, Россия, Москва, Ленинский проспект д. 31, e-mail: kird.den@rambler.ru

Данная работа посвящена изучению поведения магнитных характеристик в зависимости от введенного немагнитного иона в различных твердых растворах халькогенидных шпинелей. Ферромагнетики $CdCr_2S_4$ и $FeCr_2S_4$ последовательно замещаются на антиферромагнитный $ZnCr_2S_4$, снижая общий магнитный момент твердых растворов, но зависимость магнитного момента насыщения от концентрации введенного немагнитного иона не линейна. Такое поведение можно объяснить понижением вклада намагниченности А – подрешетки, это справедливо для системы $Fe_{1-x}Zn_xCr_2S_4$, где есть магнитный ион Fe^{2+} в А – подрешетке шпинели и его разбавляют немагнитным Zn^{2+}. Но в системе $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$, где магнитными являются только ионы Cr^{3+} в В – подрешетке, нелинейное поведение магнитного момента нас удивило.

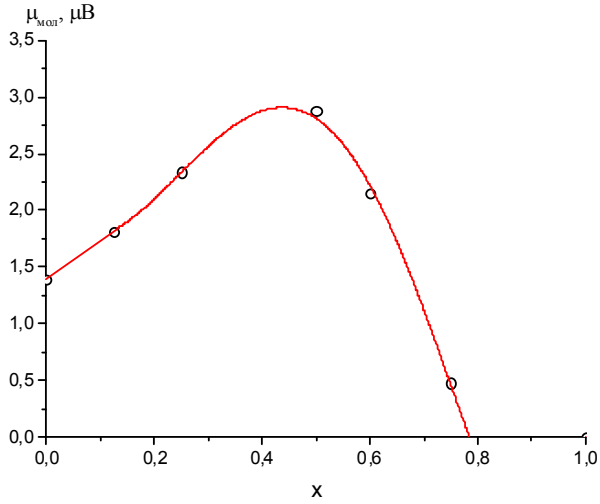
Измерения температурных и полевых зависимостей магнитной восприимчивости измеряли на магнетометре PPMS-9 в широком интервале температур (2-300 К) и полей (100-50000 Э). В ходе исследования была предложена модель, по которой магнитный момент отклонялся под углом к оси легчайшего намагничивания при неравномерном замещении немагнитными ионами ближайшего магнитного окружения. В структуре шпинели Fd3m ближайшими магнитными ионами у Cr^{3+} в В – подрешетке является 6 ионов Fe^{2+} из А – подрешетки и 6 ионов Cr^{3+} из В – подрешетки. А это значит, что по биноминальному распределению: $P_m = 6!/(m!(6-m)!)\ k^m\ (1-k)^{6-m}$, где m – количество немагнитных соседей в ближайшем окружении, k – доля немагнитных ионов, мы можем рассчитать вероятность встречи такой конфигурации ионов и его вклад в магнитный момент [1]. Чтобы решить данную систему уравнений, необходимо наличие достаточного количества экспериментальных данных. Описывая данной функцией экспериментальные зависимости магнитного момента насыщения от концентрации можно найти долю вклада каждой конфигурации. Выразив долю как косинус угла отклонения от оси легчайшего намагничивания, мы получили совокупность углов отклонения для каждой конфигурации в твердом растворе, которые не могли бы существовать при хаотичном замещении на немагнитные ионы.



Параметр	Значение	Ошибка
$\mu(Cr^{3+})$	3	0
cosφ0	1	0
cosφ1	0,56	0,09
cosφ2	-1	0
cosφ3	0,16	0,1
cosφ4	1	0
cosφ5	-1	0
cosφ6	-1	0

Рис. 1. Зависимость магнитного момента от доли немагнитных ионов в $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$

Для системы $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$ (Рис. 1) все ближайшие B – ионы Cr^{3+} магнитные, концентрацию антиферромагнитного Cr^{3+} связали с долей введенного Zn^{2+}. А угол неколлинеарности возникает за счет неравномерного магнитного поля ближайших соседей, по разному ориентированных моментов Cr^{3+}. При описании экспериментальных значений магнитного момента от состава данной функцией наблюдаются некоторые аномалии поведения углов неколлинеарности. Логично было предположить, что картина отклонения относительно числа перевернутых соседей выглядит симметрично, в силу симметричности самой задачи полного замещения и отсутствия его в ближайшем окружении. Однако такое явление происходит при наличии некоторых узлов преимущественного заселения, в результате которых центральные моменты отклоняются не по симметричному хаотичному закону.



Параметр	Значение	Ошибка
cosφ0	1	0
cosφ1	0,69	0,1
cosφ2	1	0
cosφ3	1	0
cosφ4	0,91	0,1
cosφ5	-0,49	0,1
cosφ6	0	0

Рис. 2. Зависимость магнитного момента от концентрации в $Fe_{1-x}Zn_xCr_2S_4$

Для системы $Fe_{1-x}Zn_xCr_2S_4$ (Рис. 2) наблюдается хорошее согласие с экспериментом и так же выборочность заселения немагнитными ионами позиций ближайших соседей.

Наличие непрерывного ряда твердых растворов и тот факт, что в ходе работы образовалось достаточное количество материала для необходимых статистических расчетов, позволило нам сделать выводы по поводу поведения магнитного момента насыщения при замещении ионов в одну из подрешеток шпинели. Нейтронографические и мессбауровские измерения в присутствие магнитного поля позволяют напрямую измерить средний угол отклонения магнитного момента иона [2]. Измерения магнитного момента насыщения регистрируют следствие этого отклонения спина в единичном случае образца, если же мы имеем совокупность таких образцов с изменяющимися концентрациями магнитных ионов, то, вооружившись статистическим распределением ионов, мы можем рассчитать средние углы отклонения моментов в том или ином магнитном окружении. По концентрационным зависимостям магнитного момента насыщения рассчитывались углы отклонения магнитного спина, что является новым и скорее нестандартным решением для объяснения поведения намагниченности при разбавлении магнитной подрешетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-31276), Фонда Президента Российской Федерации (НШ-1670.2012.3 и МК-2315.2013.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-8437).

[1] A. Rosenzwaig. Can. J. Phys. 48, 2857 (1970).
[2] S. Murthy. Phys. Rev. 181, 969 (1969).

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ ПЛЕНОК $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})O_{4-\delta}$ С ТОЛЩИНАМИ 200 ÷ 2000 нм. НА Si

[1]Гераськин А.А., [2]Труханов А.В., [2]Новицкий Н.Н., [1]Кецко В.А.

[1]ИОНХ РАН, Москва
[2]ГО«НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск

В докладе представлены результаты синтеза и исследований свойств магнитных полупроводниковых пленок состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$на кремнии различной толщины. Исходные порошкообразные материалы аналогичного состава, которые использовались в качестве мишени для синтеза пленок, были получены методом сжигания гелей. Ранее нами было показано, что в результате синтеза порошков состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ методом сжигания гелей образуется повышенное содержание углеродсодержащих примесей, образующихся в реакционной смеси наряду с целевым продуктом, наличие которых в порошках недопустимо для материалов, которые могут быть использованы в устройствах спинтроники. В тоже время, при введении в исходную смесь дополнительного окислителя NH_4NO_3 их количество значительно уменьшается.

В связи с этим на первом этапе работы были синтезированы порошкообразные материалы $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ с различным содержанием NH_4NO_3.

Оказалось, что порошки, полученные без NH_4NO_3(рис.1а), характеризуются неоднородным распределением размеров частиц (от 300 до 800 нм.). При этом количество летучих соединений углерода составляет ~10%. Напротив, порошки $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$, полученные с добавлением в исходную смесь окислителя NH_4NO_3 (рис.1б) в количестве ~10 молей NH_4NO_3 на 1 моль замещенного феррита**,** характеризуется существенной однородностью (размер частиц составляет ~ 200 нм.). При этом количество летучих соединений углерода в порошке не превышает 0.02 ат.%.

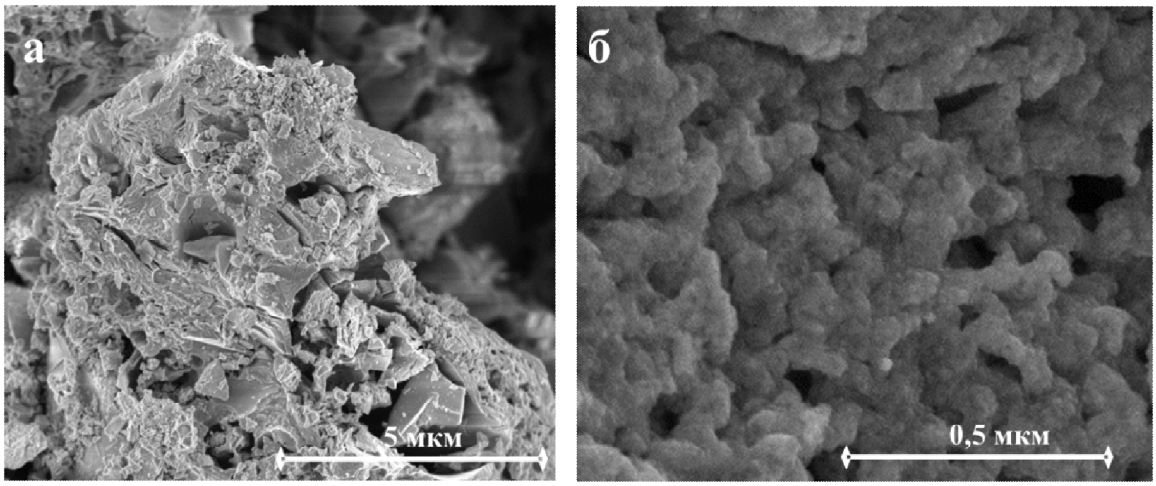


Рис. 1. РЭМ-фото порошка $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$, полученного: а- без NH_4NO_3; б – с 10 мол. NH_4NO_3.

Методом ионно-лучевого распыления были получены пленки$Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$на Si толщиной 200, 400, 500, 800 и 2000 нмс буферным слоем SiO_2.

На рис.2 и рис.3 в качестве примера представлены поперечные срезы пленок толщиной ~ 500 и 800 нм. Анализ поперечного среза во вторичных электронах позволяет выявить

особенности строения средней области шпинели по сравнению с верхней областью и переходной границей между ними (рис.2). Как видно из рис.2, наибольший интерес представляет слой наноразмернойтолщины между подложкой кремния и нижним слоем пленки. Визуализация этой узкой области находится на пределе разрешения микроскопа, но указывает на сложное строение собственно переходной границы пленка-подложка.

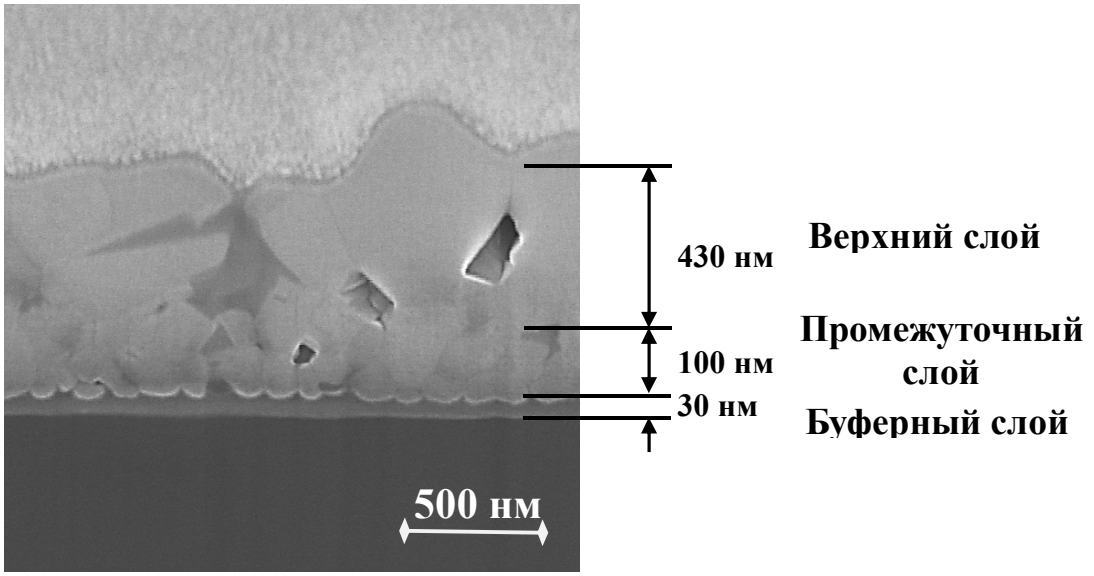


Рис.2. Поперечный срез пленки$Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ толщиной 500 на кремнии.

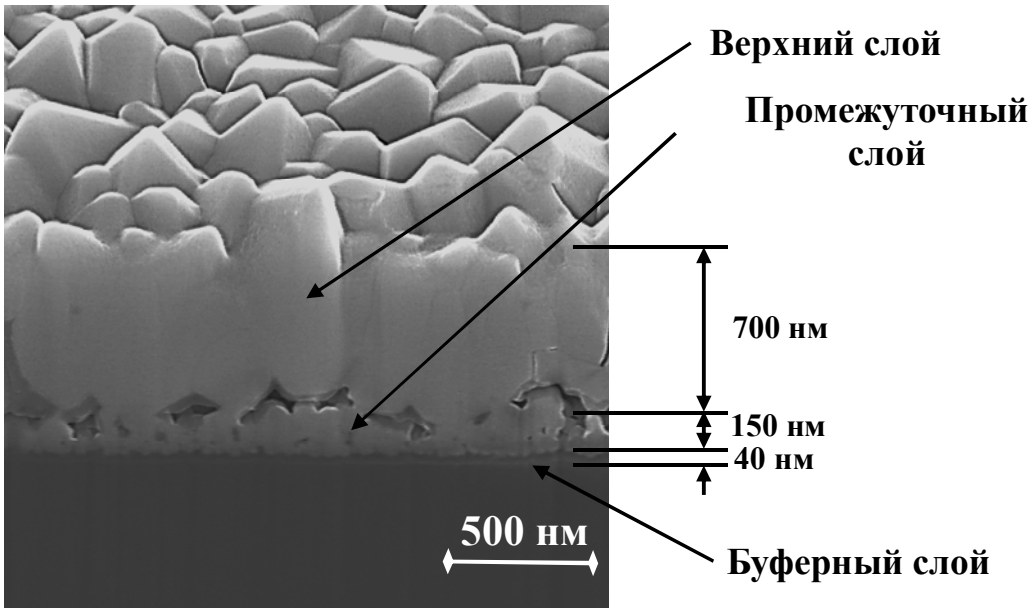


Рис.3. Поперечный срез пленки$Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ толщиной 800 нм.на кремнии.

Исследование пленочных структур средствами растровой электронной микроскопии показало, что поверхность пленок обладает развитым рельефом, обусловленным формированием относительно крупных кристаллитов в поверхностно–приповерхностном

слое. Кристаллиты имеют характерную огранку, и их размеры лежат в диапазоне от 300 до 500 нм (рисунок 4).

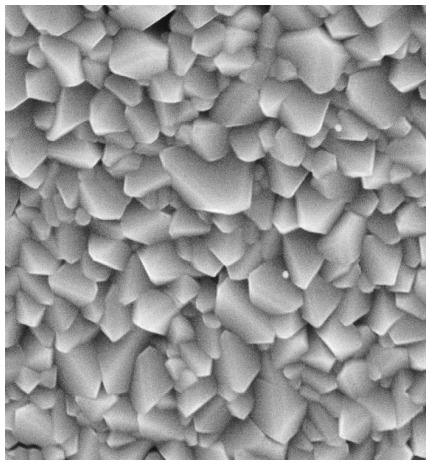


Рис.4. РЭМ изображение поверхности пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ толщиной 2000 на кремнии.

Исследование магнитных характеристик пленок показывает, что кривая намагниченности выходит в насыщения уже при полях 0,05 Тл, при этом намагниченность насыщения составляет 40 А $м^2$/кг, что значительно превышает величину, полученную для керамического аналога (28 А $м^2$/кг).

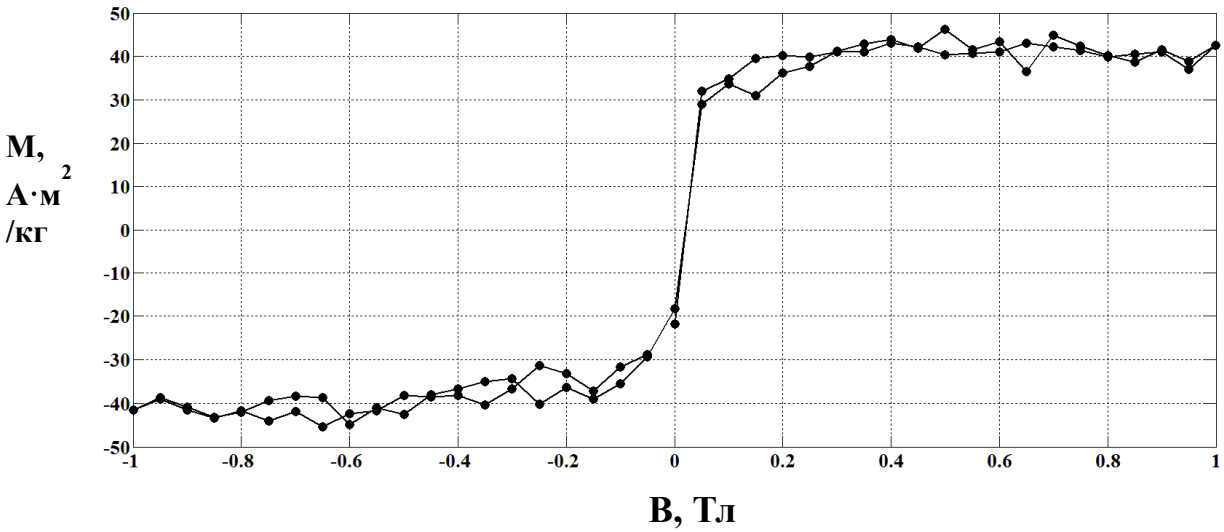


Рис.5. Петли гистерезиса пленки $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$толщиной 2000 нм.на кремнии.

Вероятно, такое значительное увеличение намагниченности насыщения связано с образованием кристаллитов, обладающими достаточными размерами для установления дальнего порядка, и, в тоже время, обладающих достаточно высокой поверхностной энергией.

Работа выполнена при частичной поддержке фонда РФФИ, проект № 12-08-90046-Бел_а

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Gd_{1-x}La_xMO_3$ (M = Ga, In)

[1]Кандидатова И.Н., [1]Башкиров Л.А., [2]Лобановский Л.С., [2]Труханов С.В., [2]Галяс А.И.

[1]Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, ул. Свердлова, 13а
[2]ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск, ул. П.Бровки, 19

Твердые растворы алюминатов, скандатов, галлатов, индатов лантана и других редкоземельных элементов (R) со структурой перовскита (RMO_3, M – Al, Sc, Ga, In) являются перспективными материалами для изготовления активных элементов лазерной техники [1–3]. Индаты и галлаты лантана, содержащие редкоземельные ионы, также являются хорошими фото- и катодолюминофорами [4, 5], которые могут быть использованы при создании светодиодов белого света.

Цель настоящей работы – установление закономерностей влияния магнитного разбавления парамагнитных ионов гадолиния Gd^{3+} диамагнитными ионами лантана La^{3+} на магнитную восприимчивость и эффективный магнитный момент ионов Gd^{3+} в твердых растворах $Gd_{1-x}La_xGaO_3$, $Gd_{1-x}La_xInO_3$ как новых перспективных материалов для электронной техники и химической промышленности.

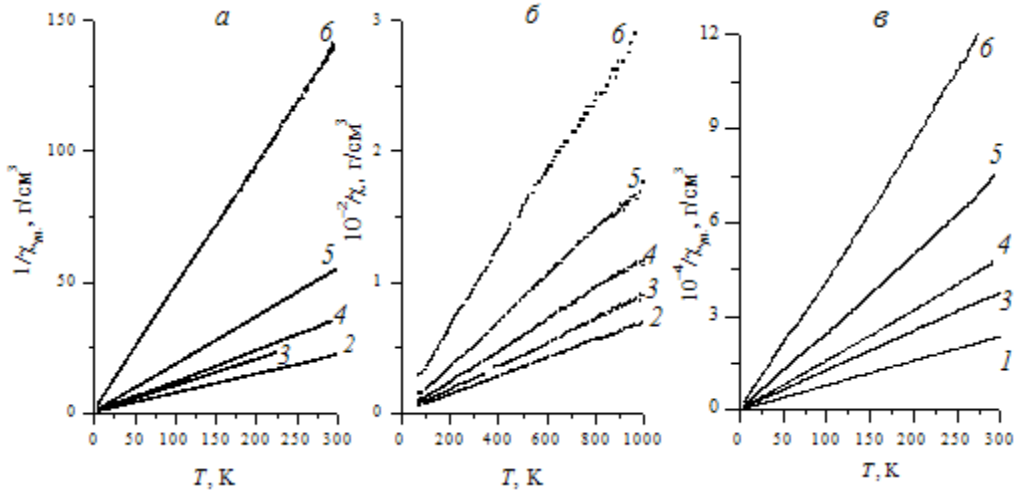
Поликристаллические образцы галлатов, индатов гадолиния-лантана $Gd_{1-x}La_xGaO_3$, $Gd_{1-x}La_xInO_3$ (x = 0,0–1,0), получали керамическим методом с промежуточным помолом и перепрессованием из оксидов гадолиния Gd_2O_3, лантана La_2O_3, индия In_2O_3, галлия Ga_2O_3. Гигроскопичный оксид лантана перед взятием навески был предварительно прокален при 1173 К в течение 1 ч.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием CuK_α-излучения в диапазоне углов 2Θ 20–80º. Параметры кристаллической структуры определяли с использованием рентгеноструктурного табличного процессора RTP.

Удельная намагниченность ($\sigma_{уд.}$) в полях до 14 Тл и удельная магнитная восприимчивость ($\chi_{уд.}$) в интервале температур 6–300 К в магнитном поле 0,8 Тл образцов $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ и $Gd_{1-x}La_xInO_3$ измерялась вибрационным методом на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London, 4IS) ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению» и методом Фарадея в интервале температур 77–950 К в магнитном поле 0,86 Тл на установке лаборатории физики магнитных материалов также ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению».

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы системы $(1-x)\,GdGaO_3 - x\,LaGaO_3$ с $0{,}5 \le x \le 1{,}0$ кроме основной фазы твердых растворов $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ со структурой орторомбически искаженного перовскита, параметры *a, b, c* которой при увеличении степени замещения x постепенно возрастают, содержали также в небольшом количестве фазы галлатов гадолиния $Gd_3Ga_5O_{19}$ и $Gd_4Ga_2O_9$. Образцы системы $(1-x)\,GdInO_3 - x\,LaInO_3$ с $0{,}2 \le x \le 1{,}0$ были однофазными, образовавшиеся твердые растворы $Gd_{1-x}La_xInO_3$ имели кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита, параметры *a, b, c* которой при увеличении степени замещения x постепенно увеличивались. Параметры кристаллической решетки полученных соединений $LaGaO_3$ и $LaInO_3$ хорошо согласуются с литературными данными [6].

На рисунке 1 приведены температурные зависимости обратных величин удельной магнитной восприимчивости, определенные в магнитном поле 0,86 Тл в интервале температур 77–950 К для образцов $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ (рисунок 1*б*), а также в магнитном поле 0,8 Тл в интервале температур 6–300 К для образцов $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ и $Gd_{1-x}La_xInO_3$ (рисунки 1*а* и 1*в* соответственно).



x = 0,4 (*1*); 0,5 (*2*); 0,6 (*3*); 0,7 (*4*); 0,8 (*5*); 0,9 (*6*)

Рисунок 1 – Температурные зависимости обратных величин удельной магнитной восприимчивости образцов $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ (*а, б*) и $Gd_{1-x}La_xInO_3$ (*в*)

Для интервалов температур, в которых удельная магнитная восприимчивость образцов $Gd_{1-x}La_xGaO_3$, $Gd_{1-x}La_xInO_3$ изменяется по закону Кюри-Вейсса, был рассчитан эффективный магнитный момент ионов Gd^{3+} (таблица).

Таблица – Эффективный магнитный момент ионов гадолиния Gd^{3+} ($\mu_{эфф.,\ Gd^{3+}}$) и намагниченность насыщения одной формульной единицы твердых растворов $Gd_{1-x}La_xMO_3$ (M = Ga, In) в расчете на 1 моль ионов Gd^{3+} при 5 К (в скобках приведены температурные интервалы, в которых соблюдается закон Кюри-Вейсса, К)

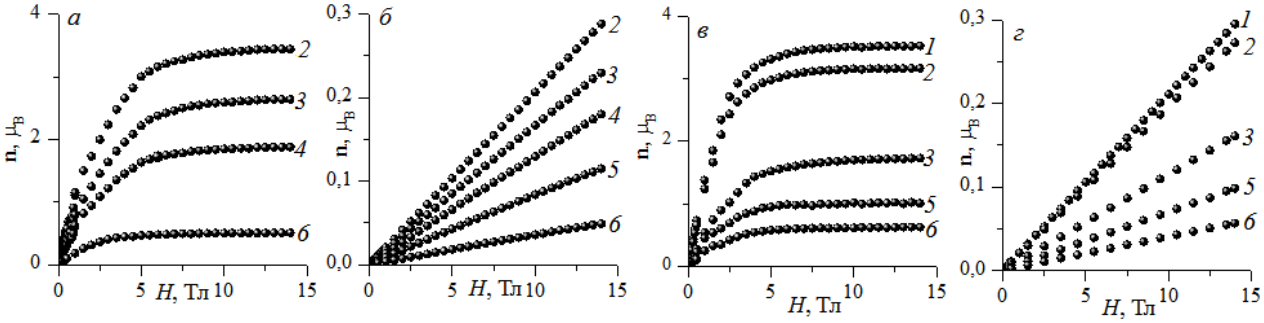
x	$Gd_{1-x}La_xGaO_3$					$Gd_{1-x}La_xInO_3$		
	вибрационный метод		метод Фарадея		n_S, μ_B	$\mu_{эфф.,\ Gd^{3+}}$, μ_B	Θ, К	n_S, μ_B
	$\mu_{эфф.,\ Gd^{3+}}$, μ_B	Θ, К	$\mu_{эфф.,\ Gd^{3+}}$, μ_B	Θ, К				
0,40	-	-	-	-	-	7,30 (7–298)	-1,5	5,87
0,50	7,60 (7–285)	-2,9	7,81 (80–1000)	4,1	6,88	-	-	-
0,60	7,28 (7–210)	-2,8	7,87 (120–240) 7,55 (490–750)	0,2 3,1	6,60	7,02 (7–180) 7,01 (215–280)	2,3 -1,9	5,58
0,70	7,69 (7–290)	0,5	7,85 (120–220) 7,56 (320–600)	1,0 23,3	6,25	7,21 (7–100) 7,17 (7–230)	-0,6 0,0	5,76
0,80	7,56 (7–298)	-0,2	7,90 (120–200) 7,57 (320–720)	-1,1 23,2	-	6,98 (7–40) 6,91 (100–270)	-1,1 5,1	5,05
0,90	6,65 (7–298)	-2,0	7,99 (120–220)	2,0	5,06	7,54 (5–60)	-0,7	6,28

Намагниченность n для твердых растворов $Gd_{1-x}La_xMO_3$ (M = Ga, In), выраженная в μ_B при 5 К рассчитана по формуле

$$n = \sigma_{уд.} \cdot M / 5585,$$

где $\sigma_{уд.}$ – удельная намагниченность; M – молярная масса соответствующего твердого раствора; 5585 – число, равное произведению величины магнетона Бора на число Авогадро.

Полевые зависимости намагниченности n твердых растворов $Gd_{1-x}La_xMO_3$ (M = In, Ga) при 5 и 300 К в магнитных полях до 14 Тл приведены на рисунке 2.



x = 0,4 (*1*); 0,5 (*2*); 0,6 (*3*); 0,7 (*4*); 0,8 (*5*); 0,9 (*6*)

Рисунок 2 – Зависимость намагниченности n от поля H для твердых растворов $Gd_{1-x}La_xMO_3$ (M = Ga (*а, б*), In (*в, г*)) при температурах 5 К (*а, в*) и 300 К (*б, г*)

Намагниченность при увеличении магнитного поля до 14 Тл для обеих систем твердых растворов $Gd_{1-x}La_xMO_3$ (M = In, Ga) возрастает линейно при температуре 300 К, а при температуре 5 К в высоких полях наблюдается тенденция к насыщению, которая несколько более выражена для твердых растворов $Gd_{1-x}La_xInO_3$. При этом при увеличении степени магнитного разбавления парамагнитных ионов гадолиния Gd^{3+} диамагнитными ионами лантана La^{3+} x наблюдается уменьшение величины магнитного поля, приводящего намагниченность образца к насыщению.

Значения намагниченности насыщения n_S (при 14 Тл), рассчитанные на 1 моль ионов гадолиния Gd^{3+}, приведены в таблице. Их анализ показывает, что величины n_S для твердых растворов $Gd_{1-x}La_xMO_3$ (M = Ga, In) несколько меньше величины 7 μ_B для спинового магнитного момента ионов гадолиния Gd^{3+}.

[1] П. А. Арсеньев, В. В. Фенин, А. В. Потемкин. В сб.: Химия твердого тела / УПИ, Свердловск. (1979). С. 55.

[2] В. Ф. Писаренко. Соросовский образовательный журнал **11**, 111 (1996).

[3] G. Boulon. Opt. Mater. **34**, 499 (2012).

[4] J.-C.G. Bünzli, S. Comby, A.-S. Chauvin, C.D.B. Vandevyver. J. Rare Earth **25**, 257 (2007).

[5] An Tang, Dingfei Zhang, Liu Yang, Xiaohong Wang. Optoelectron. Adv. Mat. **5**, 1031 (2011).

[6] L. Vasylechko, A. Senyshyn, U. Bismayer. HPCRE **39,** 114 (2009).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Ga_xO_3$, $Bi_{1-x}Sm_xFe_{1-x}In_xO_3$ (x = 0; 0,05; 0,1)

[1]Затюпо А.А., [1]Башкиров Л.А., [1]Петров Г.С., [2]Лобановский Л.С., [2]Труханов С.В., [2]Галяс И.М., [1]Великанова И.А.

[1]Белорусский государственный технологический университет, Минск, ул. Свердлова 13а
[2]Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, ул. П. Бровки 19

В настоящее время значительно возрос интерес к исследованию сегнетомагнетиков (мультиферроиков), среди которых наиболее интересными с практической точки зрения являются материалы, проявляющие магнитоэлектрические свойства при комнатной температуре. На их основе разрабатываются принципиально новые устройства магнитной памяти и спинтроники, сенсоры магнитного поля, устройства сверхвысокочастотной техники, магнитофотоники и др. [1-3]. Феррит висмута $BiFeO_3$ является единственным материалом, проявляющим как сегнетоэлектрическое, так и антиферромагнитное упорядочение (со слабым ферромагнитным вкладом) при комнатной температуре, что открывает широкие перспективы для его практического применения. Однако проявление магнитоэлектрических свойств в $BiFeO_3$ возможно лишь при подавлении характерной для этого соединения неоднородной пространственно-модулированной спиновой структуры циклоидного типа. Это имеет место в тонких пленках феррита висмута, а также при незначительном замещении ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных (La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+} и др.)[1, 2, 4, 5] или щелочноземельных элементов (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}) [1, 2] и ионов Fe^{3+} сегнетоактивными ионами Nb^{5+}, Ti^{4+} [1, 2].

Целью данной работы являлось установление закономерностей влияния изовалентного замещения ионов Bi^{3+} ионами Sm^{3+}, La^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Ga^{3+}, In^{3+} в феррите висмута $BiFeO_3$ на кристаллическую структуру и магнитные свойства образующихся твердых растворов $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Ga_xO_3$, $Bi_{1-x}Sm_xFe_{1-x}In_xO_3$.

Синтез поликристаллических образцов $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Ga_xO_3$, $Bi_{1-x}Sm_xFe_{1-x}In_xO_3$ (x = 0, 0,05; 0,10) осуществлен методом твердофазных реакций из соответствующих оксидов Bi_2O_3, Fe_2O_3, La_2O_3, Sm_2O_3, In_2O_3, Ga_2O_3. В зависимости от состава температура и длительность обжига образцов на воздухе варьировались в пределах: T = (800 – 850)^{o}C и время обжига от 30 мин до 1,5 ч. При этом, чем больше ионов висмута замещено ионами редкоземельного элемента, тем выше была температура синтеза.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием CuK_α-излучения. Параметры кристаллической структуры образцов определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP.

Удельную намагниченность ($\sigma_{уд}$) образцов $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Ga_xO_3$ и $Bi_{1-x}Sm_xFe_{1-x}In_xO_3$ при 7 и 300 К в полях до 14 Тл и удельную магнитную восприимчивость ($\chi_{уд}$) в магнитном поле 0,86 Тл в интервале температур 7–300 К измеряли вибрационным методом на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London) и методом Фарадея в интервале температур 77–1000 К в Научно-практическом центре НАН Беларуси по материаловедению.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что в системах $(1-x)BiFeO_3 - xLaGaO_3$, $(1-x)BiFeO_3 - xSmInO_3$ при замещении 5 и 10 мол.% ионов Bi^{3+}, Fe^{3+} образуется ряд твердых растворов, о чем свидетельствует постепенное уменьшение параметра a и увеличение угла α кристаллической решетки ромбоэдрически искаженного перовскита (таблица 1). При этом образцы ферритов-галлатов $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Ga_xO_3$ (x = 0,05; 0,10)

содержали значительно большее количество примесей парамагнитного $Bi_{25}FeO_{39}$ и антиферромагнитного $Bi_2Fe_4O_9$, чем образцы ферритов-индатов $Bi_{1-x}Sm_xFe_{1-x}In_xO_3$ ($x = 0,05$; 0,10) (рисунки 1*а* и 1*б*).

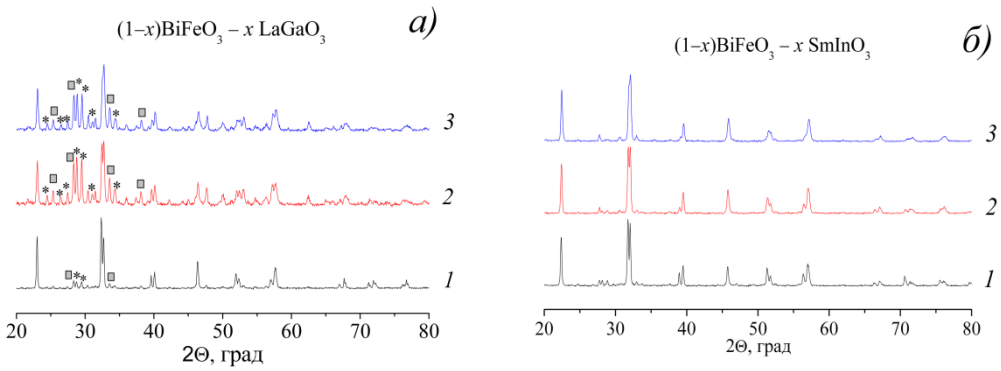


Рисунок 1 - Рентгеновские дифрактограммы образцов $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Ga_xO_3$ (*а*) и $Bi_{1-x}Sm_xFe_{1-x}In_xO_3$ (*б*) и при различной степени замещения *x*: *1* – 0; *2* – 0,05; *3* – 0,1; * – $Bi_2Fe_4O_9$; □ – $Bi_{25}FeO_{39}$

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки твердых растворов $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Ga_xO_3$ и $Bi_{1-x}Sm_xFe_{1-x}In_xO_3$

$Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Ga_xO_3$				$Bi_{1-x}Sm_xFe_{1-x}In_xO_3$			
Состав	*a*, Å	Угол α, град.	*V*, Å^3	Состав	*a*, Å	Угол α, град.	*V*, Å^3
0,0	3,9618	89,433	62,175	0,0	3,9618	89,433	62,175
0,05	3,9537	89,479	61,794	0,05	3,9625	89,454	62,210
0,1	3,9467	89,487	61,470	0,1	3,9547	89,588	61,845

Температурные зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{уд}$), измеренной методом Фарадея, для образцов ферритов-галлатов $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Ga_xO_3$ и ферритов-индатов $Bi_{1-x}Sm_xFe_{1-x}In_xO_3$ с $x = 0,05$; 0,1 содержат аномалию в виде скачка (рисунок 2*а* и 2*б*). Температуры скачка $\sigma_{уд}$ для твердых растворов $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Ga_xO_3$ с $x = 0,05$; 0,1 равны 628 и 622 К, т.е. практически совпадают с температурой Нееля феррита висмута $BiFeO_3$ ($T_N = 626$ К) (рисунок 2*а*, вставка).

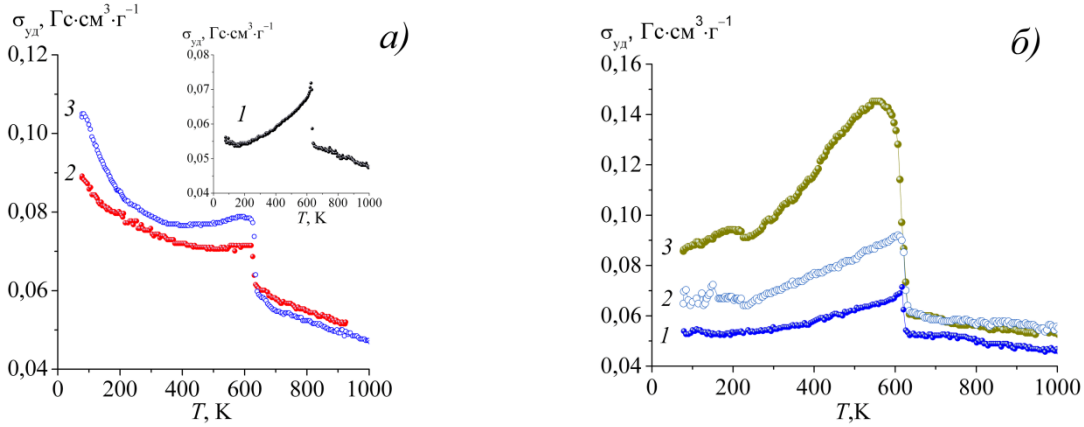


Рисунок 2 – Температурные зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{уд}$) для образцов $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Ga_xO_3$ (*а*) и $Bi_{1-x}Sm_xFe_{1-x}In_xO_3$ (*б*) при *x*: 0 – *1*; 0,05 – *2*; 0,1 –*3*

Однако, если температурная зависимость намагниченности для $BiFeO_3$ и образцов $Bi_{1-x}Sm_xFe_{1-x}In_xO_3$ с $x = 0,05$; 0,1 при температурах ниже температуры Нееля содержит участок линейного уменьшения $\sigma_{уд}$, то для твердых растворов $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Ga_xO_3$ с $x = 0,05$; 0,1 он отсутствует, и при снижении температуры величина $\sigma_{уд}$ сначала почти не изменяется, а затем начинает сильно увеличиваться. Температура Нееля образцов $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Ga_xO_3$ с

$x = 0{,}05$; 0,1 и $BiFeO_3$ практически равны. Следовательно, можно допустить, что антиферромагнетизм этих образцов может быть обусловлен именно присутствием в них фазы $BiFeO_3$. Однако рентгенофазовый анализ показал постепенное уменьшение параметра *a* и увеличение угла α кристаллической решетки ромбоэдрически искаженного перовскита при замещении 5 и 10 мол.% ионов Bi^{3+}, Fe^{3+} ионами La^{3+}, Ga^{3+} (таблица 1). Для образцов ферритов-индатов $Bi_{1-x}Sm_xFe_{1-x}In_xO_3$ с увеличением степени замещения *x* наблюдается рост величины скачка $\Delta\chi_{мол}$ при магнитном фазовом переходе антиферромагнетик ↔ парамагнетик, которая составляет соответственно $1{,}2\cdot10^{-3}$ и $3{,}3\cdot10^{-3}$ см^3/моль. При этом величина $\Delta\chi_{мол}$ для $BiFeO_3$ равна $0{,}76\cdot10^{-3}$ см^3/моль. Экстраполяция участка линейного уменьшения $\chi_{мол}$ при охлаждении образцов $Bi_{1-x}Sm_xFe_{1-x}In_xO_3$ с $x = 0{,}05$; 0,1 от температуры 600−200 К до температуры $T = 0$ К показывает, что для $BiFeO_3$ $\chi_{мол,T=0K} = 1{,}53\cdot10^{-3}$ см^3/моль, а для $Bi_{0,95}Sm_{0,05}Fe_{0,95}In_{0,05}O_3$ и $Bi_{0,9}Sm_{0,1}Fe_{0,9}In_{0,1}O_3$ $\chi_{ì î ë,Ò=0K}$ составляет $1{,}87\cdot10^{-3}$ и $1{,}72\cdot10^{-3}$ см^3/моль соответственно. Известно, что для одноосного двухподрешеточного антиферромагнетика теоретическое значение $\frac{\chi_{мол,поликрист,T=0K}}{\chi_{мол,T_N}} = 0{,}667$ [6]. Согласно нашим данным, это значение для феррита висмута составляет 0,55, а для ферритов-индатов $Bi_{0,95}Sm_{0,05}Fe_{0,95}In_{0,05}O_3$ и $Bi_{0,9}Sm_{0,1}Fe_{0,9}In_{0,1}O_3$ 0,52 и 0,30 соответственно. Таким образом, в исследованных системах $BiFeO_3$ – $LaGaO_3$, $BiFeO_3$ – $SmInO_3$ замещение 5 и 10 мол.% ионов Bi^{3+}, Fe^{3+} ионами La^{3+}, Ga^{3+} и Sm^{3+}, In^{3+} приводит лишь к частичному разрушению антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов Fe^{3+} и появлению незначительных количеств ферромагнитной фазы. Присутствие ферромагнитной фазы в твердых растворах $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Ga_xO_3$ с $x = 0{,}05$; 0,1 проявляется также на полевых зависимостях намагниченности при 6 К в виде наличия небольшой величины удельной самопроизвольной намагниченности ($\sigma_0 = 0{,}50$ и 0,55 Гс·см^3 / г соответственно), небольшого гистерезиса и остаточной удельной намагниченности ($\sigma_r = 0{,}02$ и 0,08 Гс·см^3 / г соответственно) (рисунок 3*а* и 3*б*).

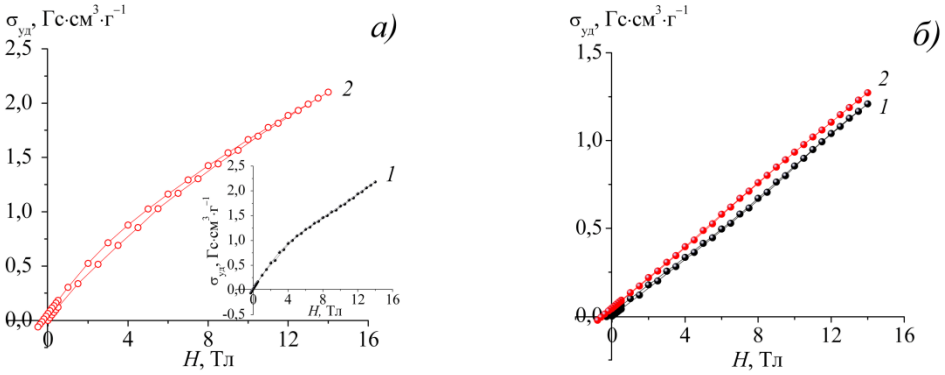


Рисунок 3 – Полевые зависимости удельной намагниченности ($\sigma_{уд}$) при температурах 6 К (*а*) и 300 К (*б*) для образцов $Bi_{1-x}La_xFe_{1-x}Ga_xO_3$ при различной степени замещения *x:* 0,05 – *1*; 0,1 –*2*

[1] G. Catalan, J. F. Scott. Advanced Materials **21**, 2463 (2009).

[2] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. Успехи физических наук **182**, 593 (2012).

[3] J. Lu, A. Günther, F. Schrettle, F. Mayr, S. Krohns, P. Lunkenheimer, A. Pimenov, V.D. Travkin, A.A. Mukhin, A. Loidl. The European Physical Journal B **75**, 451 (2010).

[4] И.О. Троянчук, М.В. Бушинский, А.Н. Чобот, О.С. Мантыцкая, Н.В. Терешко. Письма в ЖЭТФ **89**, 204 (2009).

[5] В.С. Покатилов, В.В. Покатилов, А.С. Сигов. Физика твердого тела 51, 518 (2009).

[6] Г.С. Кринчик. Физика магнитных явлений. МГУ, М. (1976). 367 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ДЛИНЫ ИЗИНГОВСКОГО ОДНОМЕРНОГО МАГНЕТИКА С ПЕРИОДИЧЕСКИМИ ГРАНИЧНЫМИ УСЛОВИЯМИ

Дударева Ж.В., Спирин Д.В., Удодов В.Н.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова», 655017, Россия, Республика Хакасия, г.Абакан, ул.Ленина, д. 92,
e-mail: dudareva82@gmail.com

Работа посвящена изучению фундаментальной проблемы физики – проблеме фазовых переходов в одномерных системах. «Одномерная» физика интересна сама по себе, но важна и в более широком плане: практически любую задачу можно свести к одномерной. Отметим, что общей теории равновесных и неравновесных фазовых переходов в кристаллах не существует. Одним из распространенных является подход, основанный на модели Изинга, модификацию которой мы рассматриваем. Интерес к малым системам вызван тем, что наноразмерные системы обладают уникальной структурой и свойствами [1].

В области фазового перехода кинетические свойства тела могут быть описаны набором критических индексов, определяющих законы изменения различных величин, при приближении к точке перехода [2, 3]. В работе при учете взаимодействия ближайших, вторых соседей и внешнего магнитного поля рассчитаны корреляционная длина ξ и соответствующий критический индекс ν в квазиодномерном изинговском магнетике.

Широко применяемой для описания фазового перехода является модель Изинга, под которой обычно понимается жесткая решетка, на узлах которой расположены объекты двух типов. Модель Изинга имеет много модификаций, одной из самых известных является - магнетик, где спины размещены на одномерной решетке, при этом спины имеют два направления по полю или против поля [1]. Важной составляющей частью моделей многих физических систем являются граничные условия, мы рассматривали периодические граничные условия. При таких граничных условиях правый конец цепочки соединяется с левым и цепочку можно представить как бесконечную или в виде кольца. В этом случае энергия одномерного ферромагнетика в безразмерных единицах есть:

$$E = \frac{\varepsilon}{|j_1|} = -H\sum_{i=1}^{N} S_i \pm (\sum_{i=1}^{N-1} S_i S_{i+1} + S_N S_1) - J_2(\sum_{i=1}^{N-2} S_i S_{i+2} + \sum_{i=1}^{2} S_{N-2+i} S_i), \quad (1)$$

где E и ε - энергия магнетика в безразмерных и энергетических единицах соответственно, j_1 – энергия взаимодействия между ближайшими соседями, J_2 - энергия взаимодействия вторых соседей, H – безразмерная проекция напряженности внешнего магнитного поля на ось z, N - количество атомов (узлов), i - номер узла, а S_i – проекция безразмерного вектора спинового магнитного момента на ось z. Если энергия взаимодействия ближайших соседей положительна, то перед вторым слагаемым в гамильтониане ставится знак «-», если отрицательна, то знак «+».

Для моделирования магнитного перехода в работе используется алгоритм Метрополиса (вариант метода Монте-Карло [4]), энергия вычисляется по формуле (1). Применяя разработанный комплекс алгоритмов и программ при вычислении критического индекса корреляционной длины ν, использовалась формула [3] ($T \to T_c$)

$$\xi \propto (T - T_c)^{-\nu} \quad (2)$$

где ξ – средняя по ансамблю длина самого длинного магнитного кластера частиц. Так как для одномерной модели Изинга точка сингулярности соответствует нулевой температуре T_c=0 , то

$$\xi \propto T^{-\nu} \tag{3}$$

где T – приведенная температура.

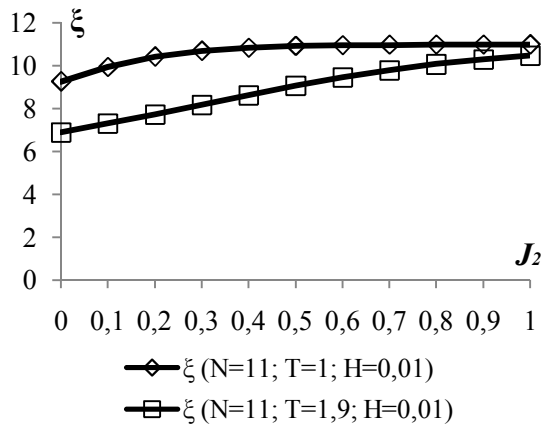


Рис.1 График зависимости корреляционной длины ξ от J_2

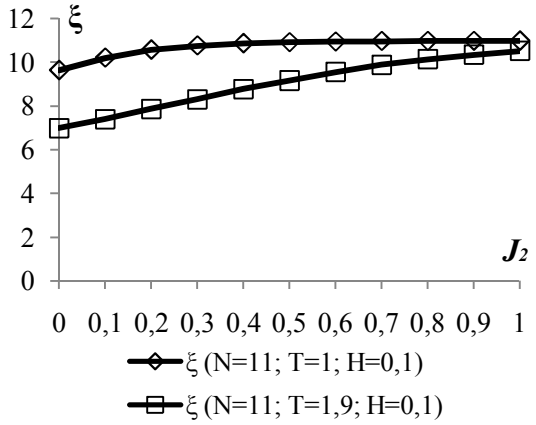


Рис.2 График зависимости корреляционной длины ξ от J_2

Результаты работы представлены на рисунке 1. Из него следует, что корреляционная длина ξ, для магнетика из одиннадцати узлов, растет с увеличением энергии вторых соседей J_2 и асимптотически стремится к максимальному значению ξ=11. Видно что при температуре T=1 корреляционная длина приближается к максимальному значению быстрее, рис.1. При этом увеличивая температуру до T=1,9 меняется характер зависимости и уменьшаются значения корреляционной длины ξ, как при поле H=0,01 (рис.1) так и при поле H=0,1 (рис.2). Это означает уменьшение длины магнитного кластера, где наблюдается ферромагнитный порядок. Видно, что при увеличении поля в 10 раз значение корреляционной длины увеличиваются, общий характер зависимости сохраняется. При сравнении результатов с моделью оборванные концы, видно, что характер зависимости аналогичный. Однако значения корреляционной длины, при прочих равных условиях в модели с периодическими граничными условиями больше. С ростом энергии вторых соседей корреляционная длина в рассматриваемой модели растет быстрее.

Имея несколько значений корреляционной длины, воспользовавшись линейной интерполяцией получим:

$$\nu = -\frac{\ln\left(\frac{\xi_2}{\xi_1}\right)}{\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)} \tag{4}$$

где T – приведенная температура.

Графики зависимости индекса корреляционной длины ν от взаимодействия второй координационной сферы J_2 представлены на рис. 3 и рис. 4. соответственно для полей H=0,01 и H=0,1. График зависимости индекса ν от энергии вторых соседей при T=1, имеет максимум, при J_2=0,5 и J_2=0,4 (рис. 3 и рис. 4 соответственно). Видно, что при увеличении напряженности внешнего магнитного поля в 10 раз максимум смещается влево ровно на одно деление шкалы. Значение взаимодействия, соответствующее максимуму кривой на графике индекса ν от J_2, является тем значением, при котором температурная зависимость

корреляционной длины имеет максимальный наклон. При температуре T=1,9 индекс корреляционной длины ν асимптотически уменьшается, а корреляционная длина ξ стремится к размеру наномагнетика *N*.

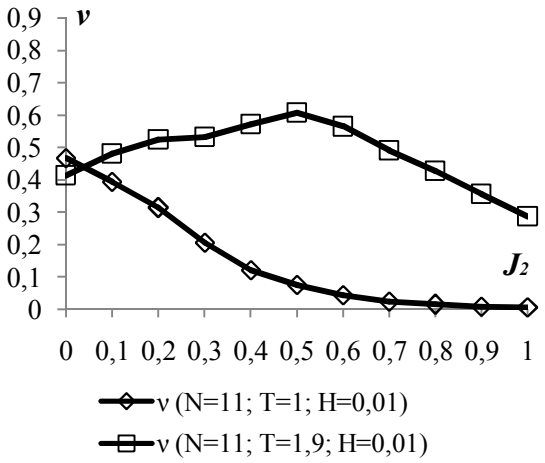


Рис.3 График зависимости критического индекса корреляционной длины ν от J_2

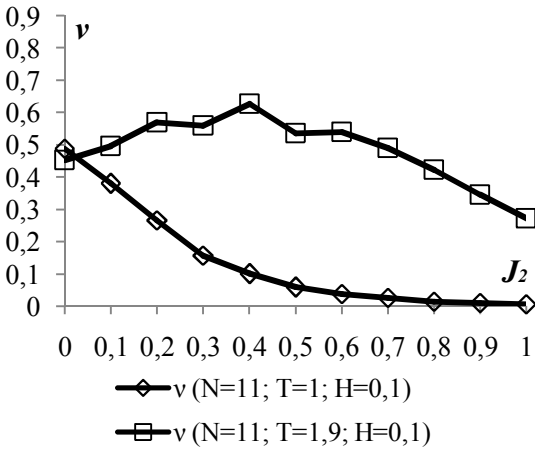


Рис.4 График зависимости критического индекса корреляционной длины ν от J_2

Таким образом, проанализировано поведение корреляционной длины соответствующего критического индекса ν в зависимости от взаимодействия вторых соседей и напряженности внешнего магнитного поля для модели конечного одномерного магнетика с периодическими граничными условиями. Корреляционная длина ξ с увеличением энергии вторых соседей J_2 растет и асимптотически стремится к размеру наномагнетика. Видно, что при увеличении поля в 10 раз значение корреляционной длины увеличиваются, общий характер зависимости сохраняется.

При температуре равной единице график зависимости индекса ν от энергии вторых соседей J_2 имеет максимум. Увеличение напряженности внешнего магнитного поля смещает максимум в сторону меньших значений энергии взаимодействия вторых соседей. Максимум соответствует быстрейшему убыванию корреляционной длины при увеличении температуры, а следовательно, верхней границе размытия фазового перехода. При увеличении поля наибольшее размытие фазового перехода смещается к меньшим значениям J_2. При увеличении температуры в 2 раза значения индекса ν асимптотически уменьшается, а корреляционная длина ξ стремится к размеру наномагнетика *N*. Граничные условия не влияют на характер зависимости корреляционной длины ξ и соответствующего критического индекса ν, однако значения в модели с периодическими граничными условиями больше значений корреляционной длины в модели оборванные концы.

[1]В.Н. Удодов, А.И. Потекаев, А.А. Попов. Моделирование фазовых превращений в низкоразмерных дефектных наноструктурах / Под ред. В.Н. Удодова. Абакан, Издательство Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова, (2008). 135 с.

[2]Г. Стенли, Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, (1973). 425 с.

[3]Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. Физическая кинетика: Учеб. пособие: Для вузов в 10 т. Т. X. / М.: Физматлит, (2002). 536 с.

[4]Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. К. Биндера. М.: Мир, (1982). 400 с.

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $Mn_{1-x}Ca_xSe$ ($0{,}0 \le x \le 1{,}0$)

Галяс А.И., Веренич М.М., Лобановский Л.С., Труханов С.В.

ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»
220072 Минск, П.Бровки 19, Беларусь

В [1] показано, что между соединениями MnSe и CaSe с устойчивой кубической гранецентрированной структурой типа NaCl выше 1070 ºС существует непрерывный ряд твердых растворов $Mn_{1-x}Ca_xSe$. Об исследовании физических свойств твердых растворов до настоящего времени не сообщалось. В данной работе предпринят синтез растворов с последующим исследованием их магнитных свойств.

В [1] синтез $Mn_{1-x}Ca_xSe$ проведен по следующей технологии. Вначале синтезированы крайние соединения, а твердые растворы получались после тщательного растирания и смешивания в необходимых пропорциях исходных соединений CaSe и MnSe с последующим прессованием смесей в таблетки. Затем следовал нагрев таблеток до температуры плавления MnSe 1530 ºС. Твердые растворы со стороны CaSe из-за высокой температуры плавления (≈2200 ºС) получены реакцией в твердой фазе.

Мы провели синтез на основе реакции в твердой фазе при температуре 1120 ºС. Отличие нашего синтеза от синтеза, проведенного в [1] заключается еще в том, что твердые растворы $Mn_{1-x}Ca_xSe$ получены не смешиванием определенных количеств MnSe и CaSe. Они получены за счет постоянного увеличения концентрации MnSe в синтезированном растворе $Mn_{1-x}Ca_xSe$ с начальной концентрацией MnSe. После синтеза раствора при имеющемся количестве CaSe, который был синтезирован нами, синтезированы растворы Δx =0,1÷0,9 с интервалом Δx=0,1. За синтезом раствора всегда следовали рентгенографические, электрические и магнитные исследования. Чтобы синтезировать раствор определенной концентрации x расчет компонент проводился с использованием формул:

$$\frac{(x+\Delta x)\cdot A_c}{[1-(x+\Delta x)]\cdot A_м} = \frac{m_{обр.}-m}{m}, \qquad (1)$$

$$\frac{x\cdot A_c}{(1-x)\cdot A_м} = \frac{K_1\cdot m_{обр.}}{K_2\cdot m_{обр.}+\Delta m}, \qquad (2)$$

где A_c и $A_м$ – молекулярный вес CaSe и MnSe; $m_{обр.}$ – масса синтезированного образца с определенным значением x, на котором проведены все необходимые измерения; m – массовая доля MnSe в граммах в имевшемся образце; Δm – масса MnSe, которую необходимо добавить к образцу, чтобы синтезировать образец с концентрацией MnSe больше на один интервал; K_1 и K_2 коэффициенты, полученные на основе формулы (1). Они соответственно равны: $K_1 = \frac{(1-x)\cdot A_m}{x\cdot A_c+(1-x)\cdot A_m}$, $K_2=1-K_1$. В итоге после всех преобразований получается окончательная формула $\Delta m = K_3\cdot m_{обр.}$ (3), в которой $K_3 = \frac{(1-x)\cdot A_m\cdot K_2 - x\cdot A_c\cdot K_1}{x\cdot A_c}$.

Синтез твердого раствора определенного состава проводился с тщательным измельчением и смешиванием компонент $m_{обр.}$ и Δm. Смесь прессовалась в виде стерженька,

диаметром 6 мм, который разогревался в вакуумированной кварцевой ампуле до 1120 ºС с выдержкой полчаса при этой температуре. Затем образец закалялся с разрушением ампулы в ледяной дистиллированной воде.

Рентгенофазовый анализ подтвердил образование непрерывного ряда твердых растворов с кристаллической структурой типа NaCl в интервале x = 0,0 ÷ 1,0 при температуре синтеза 1120 ºС. На рис. 1 представлена концентрационная зависимость постоянной кристаллической решетки (a). Ход концентрационной зависимости указывает на существование непрерывного ряда твердых растворов между соединениями MnSe и CaSe при 1120 ºС.

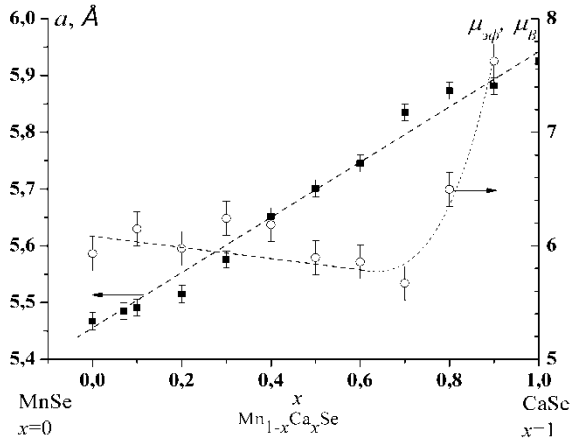


Рисунок 1 – Концентрационная зависимость параметра (a) кристаллической ячейки и магнитного эффективного момента $\mu_{эфф}$ $Mn_{1-x}Ca_xSe$

На рис. 2 представлены результаты магнитных исследований образцов CaSe в температурном диапазоне 77-600 К. Из рис. 2 видно, что CaSe почти во всем диапазоне измерений 77-600 К проявляет диамагнетизм. В составах x = 0,3÷0,9 не наблюдается минимума в зависимостях $10^{-2}/\chi_g$(T) ответственного за температуру Неля, свойственной антиферромагнетику MnSe (150 К, рис. 2) [2]. Такие минимумы проявились на зависимостях растворов с x =0,1 и 0,2 при температурах 110 К и 90 К. Тем не менее прямолинейные зависимости $10^{-2}/\chi_g$(T) пересекают температурную ось в области отрицательных температур, что указывает на существование антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов при температурах ниже 77 К, по крайней мере в виде зарождающейся антиферромагнитной фазы в основном массиве парамагнитно связанных магнитных моментов иона Mn^{+2}. Это подтвердили магнитные измерения, проведенные в интервале 5-300 К при величине поля, при котором проводились измерении от 77 до 600 К (0,86 Т) на образцах с x = 0,1; 0,2; 0,3. Эти данные представлены на рис. 3. На зависимостях M(T) этих образцов проявились максимумы при температурах 110 К, 90 К и 65 К. Первые значения совпадают с данными полученными при измерений магнитных свойств от 77 К до 600 К.

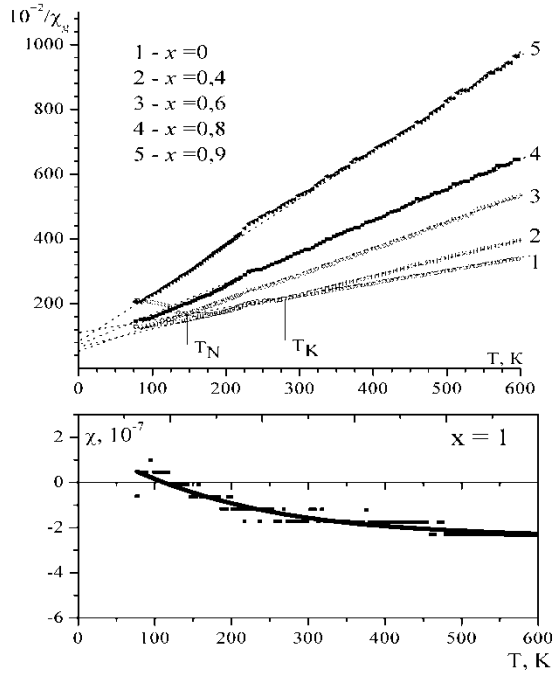


Рисунок 2 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости $Mn_{1-x}Ca_xSe$ ($10^{-2}/\chi_g$(T) и χ_g(T)).

На рис. 3 во вставке представлены также зависимости M(T), полученные в поле 300 э. Как видно из рисунка, на зависимостях M(T), полученных на основе охлаждения образца без магнитного поля, появляется максимум с увеличением температур при T ≈ 10 К. Присутствие этого максимума можно расценивать, как наличие состояния спинового стекла $Mn_{1-x}Ca_xSe$ при существовании областей с

антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов иона Mn^{+2}.

По тангенсу наклона прямолинейных зависимостей $10^{-2}/\chi_g(T)$ определили величину эффективного магнитного момента приходящего на магнитоактивный ион Mn^{+2}. Результаты представлены на рис.1 и в таблице.

Экстраполированием прямолинейных зависимостей к температурной оси определены значения парамагнитных температур Θ_n, значения которых представлены в таблице.

Концентрационная зависимость эффективного магнитного момента $\mu_{эф}(x)$ для $Mn_{1-x}Ca_xSe$ проявляет резкое возрастание магнитного момента при малых концентрациях MnSe. Такое явление наблюдали и в системах MnSe-PbSe и MnTe-PbTe в твердых растворах со стороны соединений PbSe и PbTe [3]. Эти соединения тоже являются диамагнетиками.

Величины Θ_n и $\mu_{эф}$ $Mn_{1-x}Ca_xSe$

x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Θ_n, ТК	-300	-240	-230	-180	-120	-120	-65	-60	-60	-40
$\mu_{эф}, \mu_в$	5,93	6,15	5,98	6,24	6,18	5,90	5,86	5,67	6,50	7,63

Увеличение магнитного момента Mn^{+2} (рис. 1) можно связать с «размораживанием» орбитального момента L 3d электронов. Известно [4], что орбитальный момент соединений 3d элементов «заморожен» (или «подавлен») «полем кристалла», т.е электрическим полем, созданным специфическим окружением соседних атомов или ионов. Окружение иона Mn^{+2} в твердых растворах $Mn_{1-x}Ca_xSe$ при $x\geq0,8$ значительно отличается от окружения Mn^{+2} в твердых растворах с $x\leq0,2$. Однако, также известно, что Mn^{+2} в основном состоянии имеет L=0 и в этом случае результирующий момент J=L+S=S, т. е результирующий момент основного состояния равен чисто спиновому моменту. Тем не менее, не исключено, что ионы Mn^{+2} находятся в возбужденном состоянии. При этом нужно учитывать, что образцы $Mn_{1-x}Ca_xSe$ закалены от высоких температур и находятся в неравновесном состоянии.

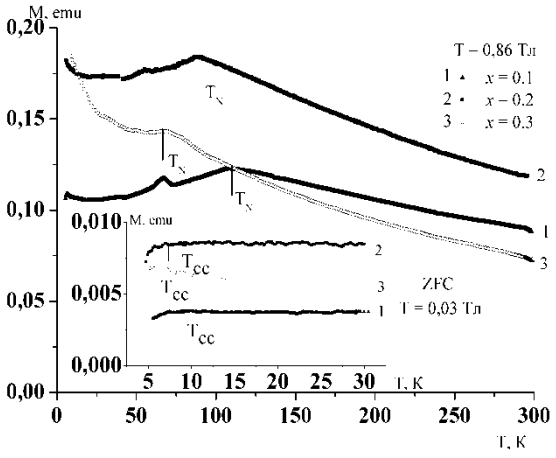


Рисунок 3 – Температурная зависимость намагниченности $Mn_{1-x}Ca_xSe$ при полях 0,86 Т и 0,03 Т.

Следует отметить (см. рис. 2), что в твердых растворах $Mn_{1-x}Ca_xSe$ в концентрационном диапазоне x=0,1÷0,9 не наблюдается низкотемпературное превращение кубической структуры в гексагональную структуру свойственного соединения MnSe [2] при температуре ниже комнатной.

[1] C.-H. Leung, L. H. van Vlack, J. American Ceram. Soc. **62**, 11-12, P. 613-616 (1979).

[2] А. И. Галяс, О. Ф. Демиденко, Г. И. Маковецкий Весці НАНБ сер. фіз-мат. №3. С 102-104 (2010).

[3] В. Г. Ванярхо, Т. М. Шавишвили, В. Н. Чечерников, А. В. Новоселова, В. П. Зломанов Известия АН СССР, неорганические материалы, **6**, 12, С. 2132-2135 (1970).

[4] Дж. Бекон Дифракция нейтронов, М. 256 с. – С132 (1957)

РАСПРОСТРАНЕНИЕ МАГНИТОСТАТИЧЕСКИХ ВОЛН В ФЕРРИТОВЫХ МАГНОННЫХ КРИСТАЛЛАХ С ДЕФЕКТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

[1,2]Высоцкий С.Л., [1,2]Филимонов Ю.А., [2,3]Никитов С.А., [4]Шадров В.Г., [4]Будько Т.О.

[1]Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Saratov, 410019, г Саратов, ул. Зеленая, д.38.
[2]Лаборатория «Метаматериалы», Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
[3] Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 125009, Москва, ул. Моховая 11, корп.7
[4]ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», 220072, Республика Беларусь, Минск, ул. П. Бровки, 19

В настоящее время активно исследуется возможность использования эффектов, сопровождающих распространение спиновых волн (СВ) в магнитных периодических структурах, для создания устройств обработки информации [1]. Если потери на распространение СВ достаточно малы для того, чтобы длина пробега оказалась значительно больше, чем период структуры Λ, в спектре СВ появляются запрещенные зоны на частотах брэгговских резонансов (БР) n-го порядка f_n, отвечающих волновым числам k_n

$$k_n = \frac{\pi n}{\Lambda}. \qquad (1)$$

Такие периодические магнитные среды, в которых спектр спиновых волн (магнонов) характеризуется наличием запрещенных зон, получили название магнонных кристаллов (МК) [2]. Наиболее просто исследовать свойства СВ в МК на основе пленок железоиттриевого граната (ЖИГ), где длина пробега СВ может достигать нескольких сантиметров, а периодическая структура может быть создана на поверхности пленки с использованием технологий химического травления [3], имплантации [4], прецизионной фрезеровки [5], металлизации [6], ионного распыления [7].

Исследованные в данной работе МК были получены с помощью ионного травления пленки ЖИГ толщиной 15,6 мкм. Поверхность пленки предварительно обрабатывалась в кислородной плазме СВЧ-разряда, далее подвергалась суперфинишной полировке посредством медленного распыления ионами кислорода с энергией до 300 эВ. Методами оптической литографии на поверхности пленки формировался рисунок в маске алюминия на подслое оксида алюминия общей толщиной до 2 мкм. Распыление до заданной глубины профиля травления проводилось через окна в маске ионами кислорода с энергией 600 эВ со скоростью до 0.2 мкм/ч и заканчивалось удалением нарушенного слоя распылением ионами кислорода с энергией до 300 эВ длительностью до 10мин. Скорость распыления маски не превышала 0.1 мкм/ч. Ее остатки удалялись химическим травлением.

Периодическая поверхностная структура МК представляла собой решетку из канавок шириной w= 90 мкм, глубиной h=1,2 мкм, расположенных с периодом Λ=150 мкм. Дефекты периодической структуры представляли собой либо канавку шириной $W \neq w$, либо участок между соседними канавками протяженностью $L \neq \Lambda - w$ (см. рисунок 1). МК помещался в зазор электромагнита. СВ возбуждались и принимались с помощью микрополосковых антенн, амплитудно-частотные и фазо-частотные характеристики измерялись с помощью анализатора цепей Agilent E5071C-480.

На рисунке 2 представлена зависимость коэффициента передачи S21 для случая возбуждения в МК поверхностной магнитостатической волны [8] на участке периодической структуры, свободном от дефектов (пунктирная линия), величина внешнего магнитного поля H=1,22 кЭ. Видно, что на частотах брэгговских резонансов f_1 и f_2, для которых выполняется условие (1), потери СВ на распространение резонансно возрастают. В случае, когда СВ распространяется по участку периодической решетки с дефектом, вид зависимости S21(f) на частотах БР зависит от соотношения величин L и Λ: при $L=n\Lambda$ наблюдаются дефектные моды – см. сплошную линию на рисунке, тогда как при $L \neq n\Lambda$ зависимость S21(f) не отличается от случая бездефектного МК. В работе приводятся результаты исследования формирования дефектных мод в зависимости от геометрических размеров дефектов и количества дефектных областей на пути распространения СВ.

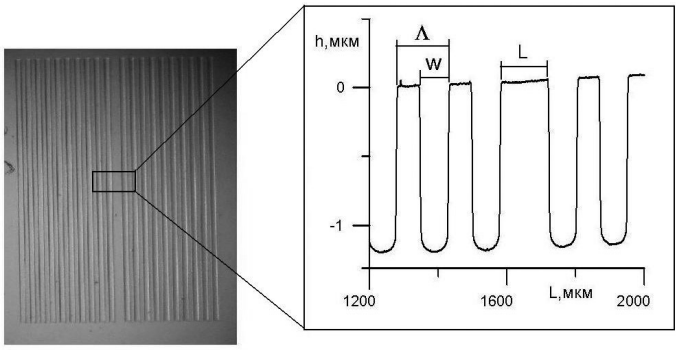


Рисунок 1 – Микрофотография поверхности магнонного кристалла. На вставке показан профиль участка периодической поверхностной структуры, измеренный с помощью профилометра Dektak 150+.

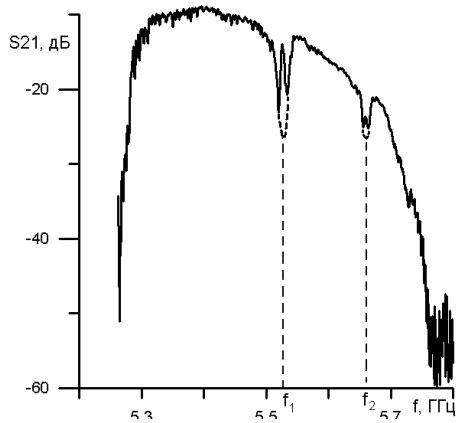


Рисунок 2 - Зависимость коэффициента передачи S21(f) для случая возбуждения в МК поверхностной магнитостатической волны, H=1,22 кЭ

Работа поддержана грантами РФФИ 12-07-90010-Бел_а, 11-07-00233-а и 13-07-00941-а, грантом РФФИ-БРФФИ Ф12Р–142, грантом Правительства России для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в Российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования (грант № 11.G34.31.0030), седьмой рамочной программой Европейской комиссии NoWaPhen (проект № 247556).

[1]V.V. Kruglyak, S.O. Demokritov, D. Grundler// J.Phys. D. 2010. V. 43. P. 264001.
[2] S. A. Nikitov, P. Tailhades, C.Tsai// J. Magn. Magn. Mat., 2001. V. 236. P. 320.
[3]Высоцкий С.Л., Никитов С.А., Филимонов Ю.А.// ЖЭТФ. 2005. Т.128. В.3(9). С.636.
[4]R.L. Carter, J.V. Owens , C.V. Smith, K.W. Reed// J Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 2655.
[5]A. Maeda, M. Susaki// IEEE Trans. 2006. V. MAG-42. P. 3096.
[6]M.E. Dokukin, K. Togo and M. Inoue//J. Magn. Soc. Jpn. 2008. V. 32. P. 103.
[7] А.В. Беспалов, О.Л. Голикова, Н.Н. Новицкий, А.И. Стогний, В.Г. Шадров. Труды XVII Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» Н. Новгород, 11-15 марта 2013 г., с.165.
[8] А. Г. Гуревич, Г. А. Мелков, Магнитные колебания и волны. М.: Физматлит, 1994, 464 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИФЕРРОИКА $GdMn_2O_5$ С ПОМОЩЬЮ μSR-МЕТОДА

[1]Воробьев С.И., [1]Геталов А.Л., [2]Головенчиц Е.И., [1]Комаров Е.Н., [1]Котов С.А., [1]Павлова И.И., [1]Морослип А.Э., [2]Санина В.А., [1]Щербаков Г.В.

[1]Петербургский Институт Ядерной Физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», 188300 Ленинградская область, г. Гатчина, Орлова роща, Россия.
[2]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия.
E-mail: vsiloa@pnpi.spb.ru

Мультиферроик $GdMn_2O_5$ (керамический образец и образец, составленный из большого числа хаотически ориентированных монокристаллов с линейными размерами 2 – 3 мм) был изучен μSR-методом в интервале температур 10 – 300 K. Эксперименты проводились на μSR-установке, расположенной на выходе мюонного канала синхроциклотрона ПИЯФ [1]. Использовался мюонный пучок с импульсом p_μ = 90 МэВ/с, импульсным разбросом $\Delta p_\mu/p_\mu$(FWHM) = 0.02 и продольной поляризацией $P_\mu \sim 0.90 – 0.95$. Образцы помещались в криостат, который позволял устанавливать и регулировать температуру в области 10 – 300 K с точностью ~ 0.1 K. Использовалась система катушек Гельмгольца, позволяющая прикладывать в объеме образца внешнее магнитное поле до 1.5 кГс, при этом стабильность тока питания катушек поддерживалась на уровне $\sim 10^{-3}$.

Обнаружены три аномалии в температурном поведении параметров функции релаксации поляризации мюонов (Рис. 1):

- вблизи фазового перехода, обусловленного возникновением дальнего магнитного порядка в подсистеме ионов марганца (T_{N1} = 40 – 41 K);
- вблизи lock-in-перехода, обусловленного скачкообразным изменением волнового вектора магнитного порядка (T_L = 35 K);
- вблизи температуры упорядочения ионов Gd^{3+} (T_{N2} = 15 K).

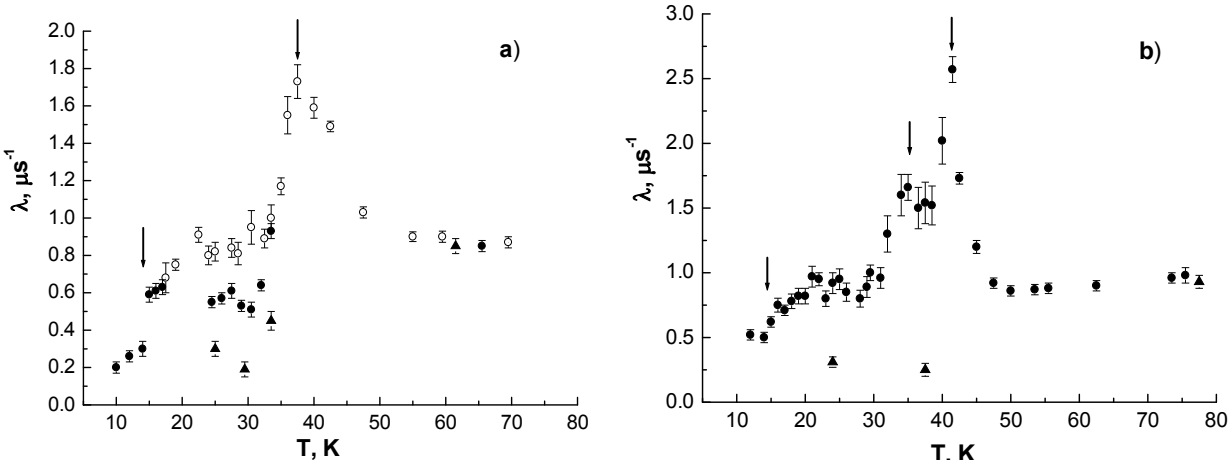


Рис. 1. Температурная зависимость скорости динамической релаксации λ (a – керамический образец; b – образец из монокристаллов); тёмные точки относятся к измерениям при нагревании, светлые – при охлаждении, треугольные – к измерениям во внешнем магнитном поле H = 280 Гс; стрелками отмечены температуры фазовых переходов

Анализ временных спектров прецессии спина мюонов во внутренних магнитных полях образцов показал, что имеются две позиции предпочтительных мест локализации мюонов в образцах, различающиеся величинами частот прецессии и характером их температурной зависимости. Низкочастотная прецессия, обусловленная ионами Mn^{4+}, ферромагнитными комплексами Mn^{4+}–Mn^{4+}+мюоний и ионами Gd^{3+}, наблюдалась во всей области температур $T < T_{N1}$ и практически не зависела от температуры [2].

При температурах $T < T_L = 35$ K возникала также более высокочастотная прецессия, обусловленная ионами Mn^{3+}. Для нее характерна температурная зависимость $\sim (1 - T/T_{N1})^{\beta}$ с показателем $\beta = 0.39$, типичная для 3D-магнетиков гейзенберговского типа (Рис. 2).

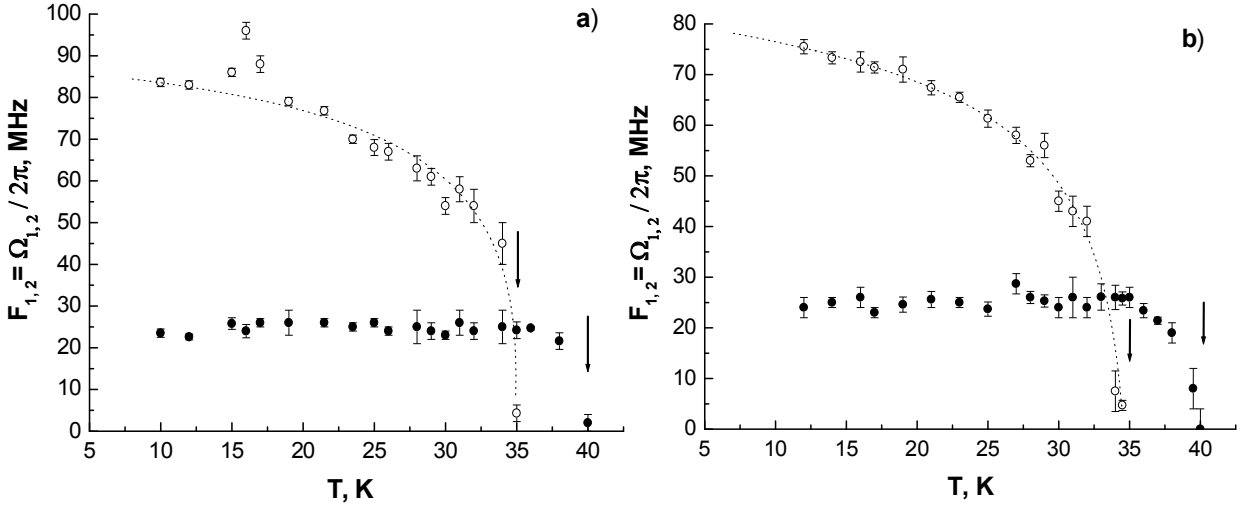


Рис. 2. Температурные зависимости частот прецессии во внутреннем магнитном поле образца (a – керамический образец; b – образец из монокристаллов); тёмные точки относятся к частоте F_1, светлые – к частоте F_2; стрелками отмечены температуры фазовых переходов при $T_L = 35$ K и $T_{N1} = 40$ K; пунктирная кривая получена методом наименьших квадратов : $F_2 \sim (1 - T/T_L)^{\beta}$, $T_L = 35$ K; $\beta = 0.39 \pm 0.02$

При температурах $T < T_{N1}$ обнаружен недостаток полной асимметрии. Это, возможно, обусловлено образованием мюония и указывает на важную роль процессов переноса заряда при формировании дальнего магнитного порядка (Рис. 3). Необходимо отметить, что превращение пар ионов Mn^{3+}–Mn^{4+} в мюониевый комплекс Mn^{4+}–Mn^{4+}+мюоний может объяснить уменьшение остаточной асимметрии a_s ниже 40 К. По-видимому, этот механизм типичен для всех кристаллов RMn_2O_5, которые содержат как ионы Mn^{3+}, так и ионы Mn^{4+}. Такой эффект наблюдался нами ранее в $EuMn_2O_5$ [3]. В теоретических работах [4, 5] показано, что процессы зарядового упорядочения и переноса заряда между ионами Mn разной валентности (двойной обмен) важны для формирования мультиферроичного состояния в RMn_2O_5 [6].

Обратимся к анализу различий в величинах потерь асимметрии a_s в керамическом образце и образце из монокристаллов, а также различного влияния магнитного поля на асимметрию a_s в этих образцах. Потери асимметрии в образце из монокристаллов больше, чем в керамическом образце. В то же время приложение магнитного поля увеличивает значение a_s в этом образце приблизительно до уровня потерь в образце из монокристаллов (Рис. 3). Размеры зёрен керамики в керамическом образце значительно меньше размеров отдельных монокристаллов в образце из монокристаллов. При этом границы между зёрнами керамики значительно тоньше, чем зазоры между отдельными монокристаллами. Перенос

заряда между отдельными монокристаллами невозможен, в то время как он возможен (хотя и затруднен) через границы между зёрнами в керамике. В результате в керамическом образце весь объем кристалла (как зерна, так и границы между ними) участвуют в процессе переноса заряда между ионами Mn разной валентности, в то время как в образце из монокристаллов это происходит только в объеме отдельных монокристаллов. Развитая поверхность границ между зернами в керамическом образце уменьшает вероятность процессов переноса заряда через эти границы. Увеличение потерь асимметрии в керамическом образце при приложении внешнего магнитного поля указывает на то, что основным блокирующим фактором для переноса заряда через границы зерен керамики является закрепление случайной ориентации спинов пар ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} на этих границах. Рост ориентации спинов пар ионов Mn^{3+}–Mn^{4+} вдоль приложенного магнитного поля увеличивает вероятность двойного обмена, процесса переноса заряда между этими парами и образования мюониевых комплексов. Это ведет к увеличению потери асимметрии в керамическом образце.

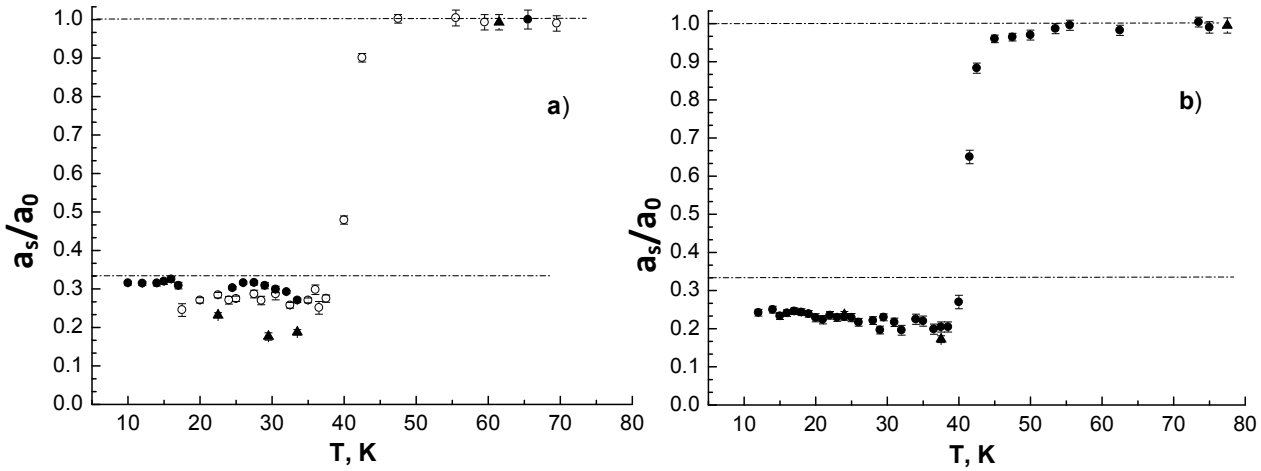


Рис. 3. Температурная зависимость остаточной асимметрии a_s, нормированной к полной асимметрии a_0; (a – керамический образец; b – образец из монокристаллов); уровни нормированной асимметрии $a_s/a_0 = 1/3$ ($T < T_{N1}$) и $a_s/a_0 = 1$ ($T > T_{N1}$) отмечены штрих-пунктирными линиями; тёмные точки относятся к измерениям при нагревании, светлые – при охлаждении, треугольные – к измерениям во внешнем магнитном поле H = 280 Гс

[1] С.Г. Барсов, С.И. Воробьев, В.П. Коптев, С.А. Котов, С.М. Микиртычьянц, Г.В. Щербаков. ПТЭ **50**, 36 (2007).

[2] С.И. Воробьев, А.Л. Геталов, Е.И. Головенчиц, Е.Н. Комаров, В.П. Коптев, С.А. Котов, И.И Павлова, В.А. Санина, Г.В. Щербаков. ФТТ **55**, 422 (2013).

[3] С.И. Воробьев, Е.И. Головенчиц, В.П. Коптев, Е.Н. Комаров, С.А. Котов, В.А. Санина, Г.В. Щербаков. Письма в ЖЭТФ **91**, 561 (2010).

[4] J. Van den Brink and D.I. Khomskii. Journ. Phys.: Cond. Matter **20**, 434217 (2008).

[5] G. Giovanneti and J. Van den Brink. Phys. Rev. Lett. **100**, 227603 (2008).

[6] P.G. Radaelli and L.C. Chapon. Journ. Phys.: Cond. Matter **20**, 434213 (2008).

PHASE TRANSITIONS AND THEIR CO-EXISTENCE IN THE $TlGaSe_2$ - $TlCoS_2$ SYSTEM

Veliyev R.G., Seyidov Mir-Hasan Yu., Seyidov F.M., Sadykhov R.Z.,
Gasanov N.Z., Kerimova E.M.

Institute of Physics, Azerbaijan National Academy of Sciences, Az-1143, 33 H. Javid av.,
Baku, Azerbaijan, e-mail: ramizveliyev@gmail.com

Magnetoelectric (ME) materials compose a main class of multiferroic materials in which an applied magnetic field leads to an electric polarization response or, conversely, an applied electric field results in a magnetization response [1,2,3]. Such materials can be applied in modern solid-state electronics and functionalized materials, including spintronics [4,5]. The fundamental physical and chemical properties of ME materials also look promising. Search and preparation of ME materials could help in designing new original materials with rather unusual magnetic and dielectric properties differing from the properties of the parent phases (ferro-, antiferro-, ferri – electricity /or - magnetism) and with the possibility to manipulate the magnetic properties through electric fields and vice versa.

Due to the structural restrictions, generally ferroelectricity is not compatible with ferromagnetism [4]. It is known that ferroelectricity appears only in a non –centrosymmetric structure in contrast to a magnetic ion preferring a centrosymmetric surrounding. Hence magnetoelectrics are very rare materials and until now only a few compounds have been reported to exhibit both ferroelectric and ferromagnetic properties within the same phase. The requirements for obtaining both ferroelectric and magnetic orders in the same material can be summarized as follows: 1) the presence of adequate structural building blocks, permitting ferroelectric - type ionic movements, i.e. off - centre displacement associated with spontaneous polarization in ferroelectrics, 2) magnetic - interaction pathways for the magnetic order, usually of the super - exchange type, and 3) symmetry conditions [5,6].

ME materials can be either single - phase or composites. There is a scarcity of homogenous single - phase bulk materials exhibiting ME behavior [2,3,4,5,6]. Recently, much attention has been paid to the creation of composites from heterostructural layers piezoelectric and magnetostrictive phases, which could be electromagnetically coupled via stress mediation [2,3,4,5,6]. However, structural noncompatibility and reactivity between the two materials and also the substrate, generates immense difficulties in growing heterostructures and achieving coupling between the two coupled degrees of freedom based on local off - centered polar distortion and electron spin.

Hence the search for new chemical equilibrium homogenous bulk magnetoelectric compounds with a simple and a cost preparation technology is still relevant.

In the present work, the solid solutions of $TlGaSe_2$ - $TlCoS_2$ have been prepared with a view of obtaining co - existence of ferroelectric and ferromagnetic properties in the same compound under the same range of temperatures. We plan to combine ferroelectrics $TlGaSe_2$ with magnetic material $TlCoS_2$, creating solid solutions by partly substituting Co at the Ga site without disturbing the ferroelectric properties of $TlGaSe_2$.

The solid solutions $TlGaSe_2$ - $TlCoS_2$ could be a new class of ME materials with effective and simple preparation technology meeting all conditions for ME specified above. In connection with the above the dielectric properties of layered compound $TlGaSe_2$ and magnetic properties of layered compound $TlCoS_2$ were investigated. The molar relations in the systems of $TlGaSe_2$ - $TlCoS_2$ were characterized by differential thermal analysis (DTA).

$TlGaSe_2$ and $TlCoS_2$ compositions were synthesized in quartz ampoules evacuated to a residual pressure about 10^{-3} Pa at the temperature ~1150 K from binary compounds (Tl_2Se, Ga_2Se_3 and Tl_2S, Co_2S_3) weighted in a equimolecular relation.

X-ray diffraction analysis of $TlGaSe_2$ and $TlCoS_2$ samples, specially prepared after annealing, was performed at room temperature (~300 K) using DRON-3M diffractometer. In the angular range $10° \leq 2\theta \leq 70°$, diffraction reflections were observed from $TlGaSe_2$ and $TlCoS_2$ samples, which are induced on the basis of syngonies with parameters of the crystalline lattice: monoclinic (a=1.0771 nm, b=1.0769 nm, c=1.5638 nm, $\beta=100°04'$, z=16, $\rho_x=6425$ kg/m^3) and trigonal (a=0.3726 nm, c=2.2510 nm, z=3, $\rho_x=6026$ kg/m^3), respectively.

For investigation of the temperature dependence of dielectric permittivity $\varepsilon(T)$ of the layered compound $TlGaSe_2$, samples cut out from the single-crystal ingot of this compound were used. The single-crystal ingot of $TlGaSe_2$ was grown by Bridgman-Stockbarger method.

The specific magnetization (σ_{sp}) of the layered compound $TlCoS_2$ was measured with a Domenicalli pendulum magnetometer and paramagnetic susceptibility (χ) - using Faraday method on magnetoelectric scales. Samples for the measurements had cylindrical shape with dimensions of h≈3 mm and d≈2.5 mm.

The temperature dependence of dielectric permittivity $\varepsilon(T)$ of the layered compound $TlGaSe_2$ measured at the atmospheric pressure is presented in figure 1. As it is seen from the figure, the temperature dependence curve $\varepsilon(T)$ of $TlGaSe_2$ contains maxima in connection to the phase transition points in the incommensurate (IC) phase at T_i=117.2 K and commensurate (C) ferroelectric phase at T_c=114 K. The temperature curves $\varepsilon(T)$ of compound $TlGaSe_2$ in the paraelectric and ferroelectric phases are well approximated by Curie-Weiss law with the value of Curie constant of about 10^3 K.

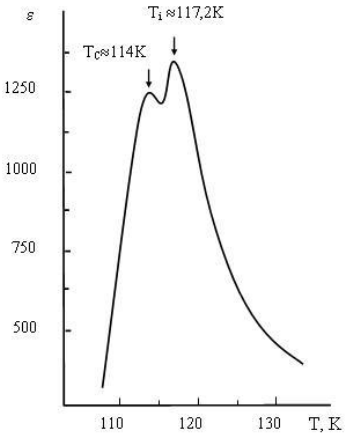


Figure 1. The temperature dependence of the dielectric permittivity of $TlGaSe_2$.

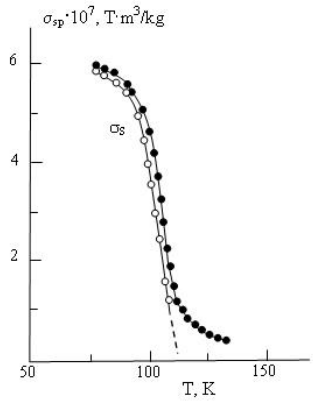


Figure 2. The temperature dependence of specific magnetization of $TlCoS_2$.

The temperature dependence of specific magnetization of $TlCoS_2$, measured in a magnetic field $8 \cdot 10^5$ A/m, is presented in figure 2. Also in this figure the temperature dependence of spontaneous magnetization σ_s is shown. The Curie temperature T_C was determined by the method of thermodynamic coefficients [7] and for $TlCoS_2$ is 112 K. At 77 K the magnetic moment of saturation is $0.36\mu_B$ for $TlCoS_2$.

The temperature dependence of the inverse paramagnetic susceptibility $\chi^{-1}(T)$ of the $TlCoS_2$ compound (figure 3) is characteristic of ferrimagnetic material. The paramagnetic Curie temperature T_C^P, determined by approximation of $\chi^{-1}(T)$ to the temperature axis, is equal to 120 K for $TlCoS_2$. The effective magnetic moment μ_{eff} was calculated from the dependence of $\chi^{-1}(T)$ and is equal to $4.6\mu_B$ for $TlCoS_2$. The theoretical value, which is calculated, taking into account the value

of spin magnetic moment of the Co^{3+} ion, is $4.9\mu_B$. The proximity of μ_{eff} to the theoretical value for layered compound $TlCoS_2$ allows us to draw a conclusion that in $TlCoS_2$ below T_C = 112 K isotropic - ferrimagnetic ordering is established.

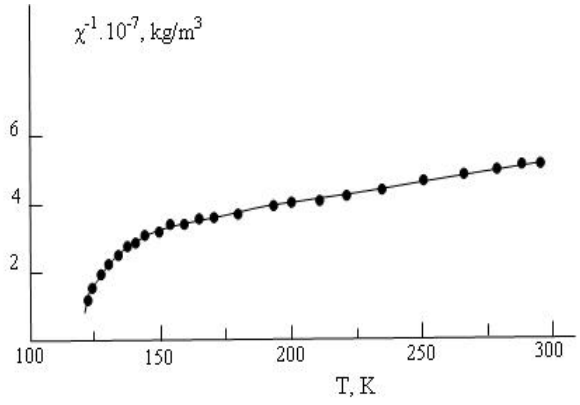


Figure 3. The temperature dependence of the reverse magnetic susceptibility of $TlCoS_2$.

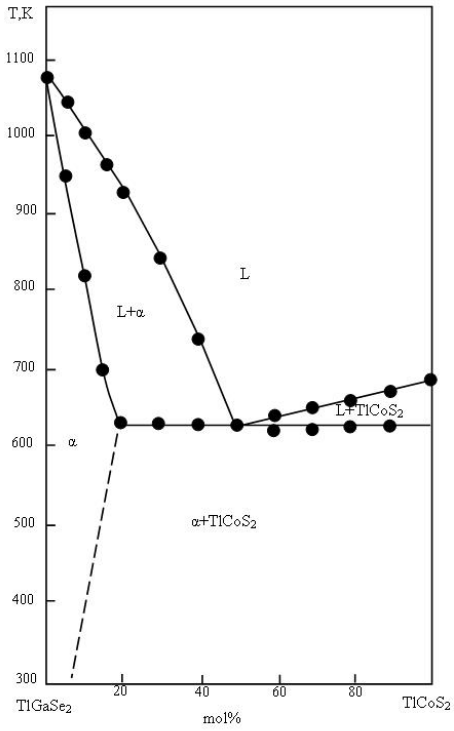


Figure 4. $TlGaSe_2$ - $TlCoS_2$ system state diagram.

In order to solve the physical task, presented at the beginning of the article, it is necessary to determine the area of the homogenous and heterogeneous co-existence of the ferroelectric $TlGaSe_2$ with ferrimagnet $TlCoS_2$.

State diagram of $TlGaSe_2$-$TlCoS_2$ system constructed from the results of DTA is presented in figure 4. This system is eutectic type quasi-binary with solid solutions on the base of $TlGaSe_2$ (homogenous area of the co-existence of ferroelectric and ferrimagnetic orderings), reaching 6 mol% $TlCoS_2$ at temperature of 300 K. The eutectic is formed at components ratio of 1:1. The eutectic melts at temperature of 630 K and has the composition $(TlGaSe_2)_{0.5}(TlCoS_2)_{0.5}$, i.e. in this eutectic alloy ferroelectric and ferrimagnetic orderings heterogeneously (compositionally) co-exist. The solid solutions and eutectic alloys in $TlGaSe_2$ - $TlCoS_2$ system can be used as basic materials for various functional recorders.

[1] N.A. Hill. J. Phys. Chem. **B104**, 6694 (2000).
[2] Ma Jing, Hu Jiamian, Li Zheng, Nan Ce-Wen. Adv. Mater. **23**, 1062 (2011).
[3] M. Fiebig. J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, R123 (2005).
[4] L.W. Martin, S.P. Crane, Y-H. Chu, M.B. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C-H. Yang, N. Balke, R. Ramesh. J. Phys.: Condens. Matter **20**, 434220 (2008).
[5] A. Testino, L. Mitoseriu, V. Buscaglia, M.T. Buscaglia, I. Pallecchi, A.S. Albuquerque, V. Calzona, D. Marre, A.S. Siri, P. Nanni. J. of the European Ceramic Society **26**, 3031 (2006).
[6] M.T. Buscaglia, L. Mitoseriu, V. Buscaglia, I. Pallecchi, M. Viviani, P. Nanni, A.S. Siri. J. of the European Ceramic Society **26**, 3027 (2006).
[7] K.P. Belov, A.N. Goryaga. Fiz. Met. Metalloved. **2**, 441(1956).

СПОНТАННАЯ МАГНИТОСТРИКЦИЯ В МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$

[1]Вальков В.И., [1,2]Головчан А.В.

[1]Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, ул. Р.Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина,
[2]Донецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83001
E-mail: valkov09@gmail.com

Физическая природа появления спонтанной магнитострикции, сопровождающей магнитные фазовые переходы в различных типах магнетиков может качественно отличаться.Впроводящихпниктидах 3-d переходных металлов она достигает гигантских величин (до 12%) и связана с изменением величины локального магнитного момента магнитоактивных центров. В этих материалах образование локального магнитного момента происходит при перераспределении коллективизированных d-электронов посвязующим и антисвязующим спиновым подзонам.Такое перераспределение, приводящее к повышению кинетической энергии трансляционного движения электронов, должно компенсироваться понижением обменной энергии между электронами с одинаковой спиновой поляризацией, и появлениюнескомпенсированных сил, действующих на атомы, вследствие изменения соотношения между вкладами в межатомные взаимодействия от связующих и антисвязующих состояний. Компенсация избыточных сил может происходить путем установления новых равновесных межатомных расстояний и изменения типа симметрии кристаллической решетки. В MnAs, например,низкотемпературный необратимый магнитный фазовый переход первого рода порядок-порядок из «низкоспинового» ($M_L \cong 2.2\ \mu_B$) антиферромагнитного (AF) к «высокоспиновому» ($M_L = 3.4\ \mu_B$) ферромагнитному (FM) состоянию сопровождается не только увеличением относительного объема элементарной ячейки до 11% [1] но и изменением симметрии решетки от ромбической (группа симметрии P_{nma}) в AF фазе к гексагональной (группа симметрии $P6_3/mmc$) в FM фазе. Последующий высокотемпературный переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние (PM), при котором происходит незначительное уменьшение локального магнитного момента от $3.4\mu_B$ до $3.2\mu_B$ [2] сопровождается восстановлением ромбической симметрии и уменьшением относительного объема на 1.8% [3].В настоящем сообщении на основе спин-флуктуационного подхода показано, что зависимость интеграла переноса системы d-электронов от межатомного расстояния $\tilde{\varepsilon}_k = \varepsilon_k e^{-\alpha\left(u_{xx}+u_{yy}\right)} \equiv \varepsilon_k W$ может обеспечить реализацию магнитного разупорядочения в слоистой гексагональной системе $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$(рис.1) как магнитного превращения первого рода и анизотропная спонтанная магнитострикция, сопровождающая переход в разупорядоченную фазу, может стать гигантской, если исчезновение намагниченности пропорциональной магнитному моменту кристаллохимической ячейки $M = \eta_0$ сопровождается разрушением фурье – компонентылокального магнитного момента $M_L = g\mu_B\eta = g\mu_B\sqrt{\eta^2 + x}$ некоторых 3d-ионов. При этом компоненты деформаций вдоль осей элементарной ячейки u_{xx}, u_{yy} (1) могут (согласно экспериментальным данным)значительно превосходить объемные деформации всей ячейки $\omega = u_{xx} + u_{yy} + u_{zz}$.

$$u_{zz} = -\left[2J\left(\eta_0{}^2 + x\right) + \langle E\rangle\right] 2\alpha \frac{c_{13}}{D} - P\frac{c_{11} + c_{12} - c_{13}}{D},$$
$$u_{xx} = u_{xx} = \left[2J\left(\eta_0{}^2 + x\right) + \langle E\rangle\right] \alpha \frac{c_{33}}{D} - P\frac{c_{33} - c_{13}}{D}, \quad (1)$$
$$\langle E(\eta)\rangle = \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon W - \mu) g(\varepsilon - \sigma J\eta / W) d\varepsilon .$$

J-одноцентровые обменные взаимодействиям, $g(\varepsilon - \sigma J\eta / W)$-спин поляризованная плотность электронных состояний, x – среднеквадратичные флуктуации обменных полей. u_{ii} , c_{ij}, $D = c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2 > 0$, $c_{11}, c_{12} >> c_{33} > c_{13}$. - компоненты тензора деформаций и тензора упругости (модули упругости), *P*- внешнее давление.

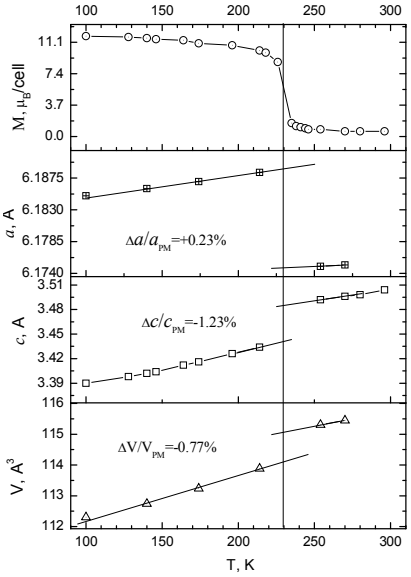


Рис.1. Температурные зависимости полного магнитного момента элементарной ячейки, параметров кристаллической решетки и ее объема для $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.5}As_{0.5}$ при атмосферном давлении в отсутствии внешнего поля.

В этом сплаве позиции 3f на 80% заполнены ионамиFeна 20% - ионамиMn, оставшиеся 3 ионаMnзаполняютпозиции 3g.Расчеты из первых принципов электронной структуры ряда образцов $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.5}As_{0.5}$показали, что в фазе DLM, моделирующей парамагнитное состояние, сохраняются локальные магнитные моменты марганца и разрушаются локальные магнитные моменты железа. Тогда,согласно (1), можно объяснить анизотропную спонтанную магнитострикцию, усиленную разрушением локального магнитного момента железа.Такое «усиление» может быть следствием нарушения условия спонтанного формирования локального магнитного момента в электронной подсистеме железа (критерия Стонера) при возникновении разупорядочения или DLM состояния в электронной подсистеме марганца.С целью проверки этого предположения мы рассчитали электронную структуру сплава $MnFeAs_{0.5}P_{0.5}$, в котором ионы марганца занимают только позиции 3*g*, а железа - 3*f*,что позволяет не учитывать хаотичность распределения Mn_{3f} и Fe_{3f} в слоях с тетраэдрическими окружением для сплавов $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$ с x<1.В остальном этот сплав подобен рассмотренному ранее.На рис.2 изображены полная и парциальные плотности электронных состояний в различных вариантах расчетовDLM фазы: $Mn_{\uparrow 0.5}Mn_{\downarrow 0.5}Fe_{\uparrow 0.5}Fe_{\downarrow 0.5}As_{0.5}P_{0.5}$(а), $Mn_{\uparrow 0.5}Mn_{\downarrow 0.5}FeAs_{0.5}P_{0.5}$(б), $MnFe_{\uparrow 0.5}Fe_{\downarrow 0.5}As_{0.5}P_{0.5}$(в).

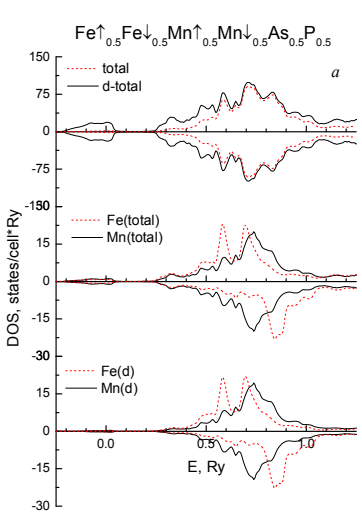


Рис2а

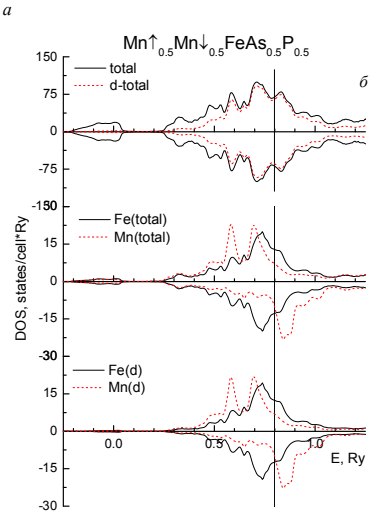


Рис2б

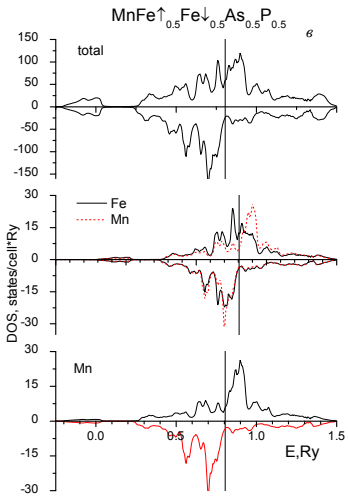


Рис2в

В первом варианте (а) был проведен расчет спин-поляризованной электронной структуры $Fe_{\uparrow 0.5}Fe_{\downarrow 0.5}Mn_{\uparrow 0.5}Mn_{\downarrow 0.5}As_{0.5}P_{0.5}$, когда стартовое положение допускало DLM структуру для магнитных моментов ионов Mnв 3giFe в 3f позициях. Как видно из рис. 2а в этом случае конечная самосогласованная конфигурация соответствует DLMфазе,в которой сохраняется обменное расщепление ионов Mn[$\mu(Mn_{3g})=2.82\mu_B$] и исчезает обменное расщепление и, следовательно, локальный магнитный момент ионовFe[$\mu(Fe_{3f})=0$].

Во втором варианте (б) расчет проводился по стартовой схеме $FeMn_{\uparrow 0.5}Mn_{\downarrow 0.5}As_{0.5}P_{0.5}$, в которой DLM конфигурация относилась только к ионам марганца. В этом случае самосогласованная электронная структура соответствует также фазе DLM с нулевым магнитным моментом железа [$\mu(Fe_{3f})=0$, $\mu(Mn_{3g})=2.82\mu_B$], рис. 2б.

В третьем варианте (в) исследовалась стартовая схема $Fe_{\uparrow 0.5}Fe_{\downarrow 0.5}MnAs_{0.5}P_{0.5}$. Здесь DLM конфигурация относилась только к ионам железа. Самосогласованный конечный результат, согласно рис. 2в, соответствует не DLM, а ферромагнитному состоянию[$\mu(Fe_{3f})$= 1.46 μ_B, $\mu(Mn_{3g})=2.84\mu_B$].

Таким образом, расчеты из первых принципов электронной структуры ряда образцов системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$ свидетельствует о сосуществовании двух групп коллективизированных 3d-электронов, формирующих сильный и слабый зонный ферромагнетизм. Подобное сосуществование является, на наш взгляд, причиной возникновения гигантской спонтанной магнитострикции при переходах FM-PM в этих материалах и вносит существенный вклад в формирование механизма протекания рассматриваемых переходов как магнитоструктурных превращений первого рода.

Работа выполнена в рамках конкурсного проекта ДФФДУ-БРФФД №54.1/03

[1] В.И. Вальков, Е.Г. Галкина, Э.А. Завадский, В.И. Каменев, Б.М. Тодрис*ФТТ*, **23**,2209(1981).
[2] L.H. Schwartz, E.L. Hall, G.P. Felcher*J.Appl.Phys.* 42,1621(1971).
[3] C.P. Bean, D.S. Rodbell*Phys.Rev.* 126, 104(1962).

ИНДУЦИРОВАННЫЕ ДАВЛЕНИЕМ МАГНИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ $CdGeP_2$:Mn С КЛАСТЕРНЫМ ФЕРРОМАГНЕТИЗМОМ

[1]Арсланов Т.Р., [1]Моллаев А.Ю., [1]Камилов И.К., [1]Арсланов Р.К., [2]Kilanski L., [3]Маренкин С.Ф., [4]López-Moreno S., [5]Ahuja R., [1]Залибеков У.З., [6]Трухан В.М., [6]Шёлковая Т.В.

[1]ФГБУ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, 367003, Махачкала, Россия, e-mail: arslanovt@gmail.com
[2]Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland
[3]ФГБУ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, г. Москва, Россия
[4]Escuela Superior Cd. Sahagún, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo 43990 Hidalgo, México
[5]Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, 75120 Uppsala, Sweden, Department of Materials and Engineering, Royal Institute of Technology, 10044 Stockholm, Sweden
[6]ГНПО Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, 220072, ул. П. Бровки 19, г. Минск, Беларусь

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) представляют колоссальный интерес в области функциональной спинтроники, где традиционная физика твердого тела и наука материалов тесно взаимосвязаны [1]. Среди прототипных представителей РМП особое место занимают полупроводники группы III-V легированные марганцем, в частности, GaMnAs, в котором максимальная температура магнитного упорядочения T_C не превышает 190 K [2]. С другой стороны ферромагнитные полупроводники II-IV-V_2 со структурой халькопирита уже демонстрируют T_C выше комнатной [3,4], что создает благоприятные проспекты для использования их в области спинтронике и в наноустройствах.

На основе теоретических расчетов из первых принципов было установлено, что существует не большое число стабильных халькопиритов, на основе которых можно получить РМП с высокой степенью поляризации [5]. Однако, из большинства экспериментальных работ следует, что формирование комнатного ферромагнетизма обусловлено наличием вторых фаз, являющимися результатом фазового расслоения и неоднородностей. Один из инструментов, позволяющим исследовать поведение подобных композитных систем является высокое давление. Таким образом, в данной работе представлены результаты влияния высокого гидростатического давления до 6 ГПа на магнитные свойства ферромагнитного халькопирита $CdGeP_2$:Mn. Кроме того, наблюдаемые результаты могут открыть новые возможности для манипуляции спина в полупроводниковой спинтронике.

Поликристаллические образцы $CdGeP_2$:Mn с $x \geq 0.225$ были получены в ГНПО Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению и в ФГБУ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по методике описанной в ссылке [6]. Для создания высокого давления использовался аппарат Тороид [7]. Все измерения проводились в области комнатных температур. *In Situ* объемометрические и транспортные измерения образцов $CdGeP_2$:Mn с $x \geq 0.225$ проводились с использованием высокоточного тензометрического датчика и 4 контактного метода для измерения удельного сопротивления и эффекта Холла. Исследуемые образцы были изготовлены в виде параллелепипеда с размерностями $3 \times 1 \times 1$ мм^3. В качестве активной ячейки давления использовалась тефлоновая капсула с рабочим объемом 80 мм^3 и с 8-12 зондами. В качестве жидкость передающей

среды использовалась смесь этанол-метанол 4:1. Давления в капсуле продолжительно контролировалось манганиновым датчиком. Измерение ac восприимчивости и намагниченности в нулевом магнитном поле производилось обычным частотным и индуктивным методами, интегрированными в ячейку давления.

Из транспортных и объемных исследований в области давлений P>3 ГПа обнаружены аномалии свойств, связанные как с переходом полупроводник-металл, так и с наблюдаемой спонтанной магнитострикцией ω_S = (0.2÷0.92)% для составов с содержанием марганца x=0.09÷0.225. Увеличение содержания Mn в исследованных образцах приводило к смешению наблюдаемых особенностей в область высокого давления. Ниже давлений 3 ГПа особенностей не наблюдалось, однако как следует из зависимости ac магнитной восприимчивости при *P*= 1.3 – 2.4 ГПа для образцов с x = 0.09÷0.225 соответственно, обнаружены сигналы, свидетельствующие о переходе ферромагнетик – парамагнетик (ФМ-ПМ). На Рис. 1 представлена зависимость восприимчивости от уровня легирования Mn и давления в области *P*= 1.3 – 2.4 ГПа.

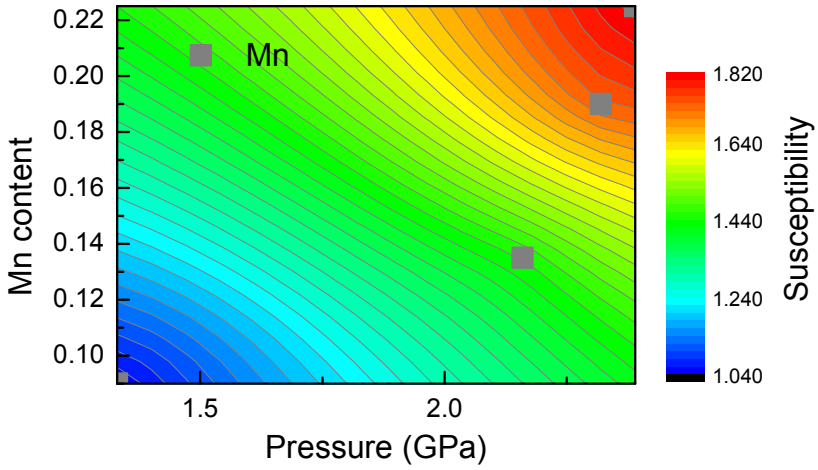


Рис 1. Контурное представление зависимости магнитной восприимчивости от уровня легирования Mn и давления в области *P*= 1.3 - 2.4 ГПа для образцов $CdGeP_2$:Mn с x = 0.09÷0.225

Более того, в интервале при *P* > 3 ГПа давлением индуцированы вторые сигналы, которые совпадают с областью, где наблюдается ω_S и переход полупроводник – металл. В случае образца с x = 0.09 второго отклика не наблюдалось кроме слабого сигнала в районе давления P= 1.3 ГПа, что может указывать о преобладающем вкладе парамагнитной фазы.

Далее, в качестве свидетельства существования двух магнитных переходов индуцированных давлением на Рис. 2 показаны зависимости намагниченности, измеренные в нулевом магнитном поле. Ступенеобразная зависимость демонстрирует 2 области области давлений при P_{C1}=2.4 ГПа и P_{C2}=3.3 при которых происходят два ясных перехода ФМ1-ПМ1 и ФМ2-ПМ2 соответственно, что находится в прекрасном согласии с данными ac восприимчивости (Рис. 1). Подобное необычное поведение намагниченности связанное с двумя магнитными переходами в $LaMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$**,** объяснялось различными кристаллическими структурами и различными спиновыми состояниями Mn и Ni [8]. В нашем случае существование двух граничащих областей ФМ-ПМ происходит с очень слабым изменением намагниченности. В исследованном интервале давлений до 5 ГПа уменьшение намагниченности не превышает 10%, что представляется характерным для не гомогенных систем с содержанием дополнительных фазы.

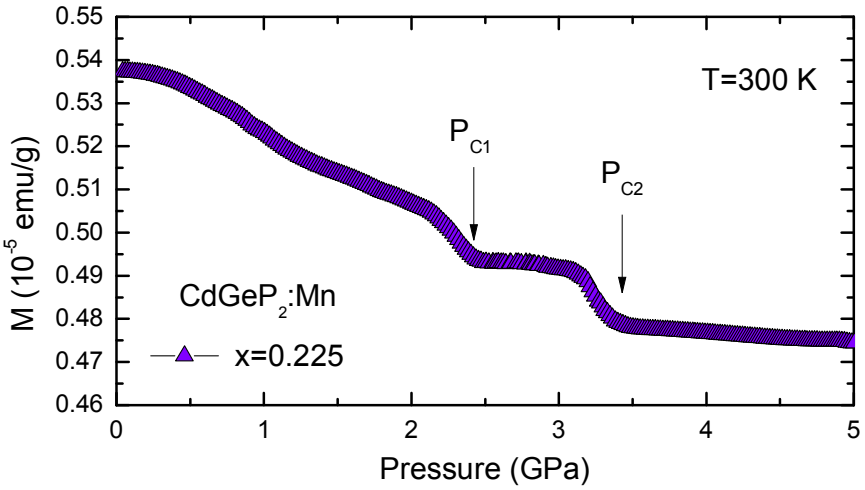


Рис. 2 Зависимость намагниченности измеренной в нулевом магнитном поле при подъеме давления в интервале до 5 ГПа для $CdGeP_2$:Mn с x =0.225

Мы так же изучили зависимости намагниченности при прямом и обратном ходе давления, для образцов начиная с x=0.135, который демонстрировали гистерезисы в областях обоих переходов, указывая, что наблюдаемые переходы первого рода. Индуцированное давлением изменение в T_C определяемое как $dT_C/dP=(T_C-T_{room})/P_C$ заметным образом ведет к повышению точки перехода. Для состава с x=0.225 в области ω_S (из предположения, что T_C =332 K под давлением относится к области ФМ2-ПМ2) дает значение dT_C/dP = 9.69 K/GPa, которое превышает 1 K/GPa для (Ga,Mn)As [9], но может быть сравнимо с $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ (-14.0 ÷ -6.8) K/GPa [10].

С помощью расчетов из первых принципов для области давлений ниже 10 ГПа предложено, что наблюдаемые индуцируемые давлением переходы обусловлены наличием как фаз MnP так и MnP_2, отличающимися различными значениями магнитных моментов. В интервале давлений до 20 ГПа магнитный момент колапсирует, что фактически не противоречит наблюдаемым экспериментальным данным.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № 2 «Вещество при высоких плотностях энергии» Секция 2 «Вещество в условиях высокого статического сжатия».

[1] J. Sinova and I. Žutić, Nature Mater. **11,** 368 (2012).
[2] Wang, M. *et al.* Appl. Phys. Lett. **93,** 132103 (2008).
[3]] S.Cho *et al.* Phys. Rev. Lett. **88,** 257203 (2002).
[4] G. A. Medvedkin, *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. 2 **39**, L949 (2000).
[5] S. C. Erwin and I. Žutić, Nature Mater. **3**, (2004).
[6] V. M. Novotortsev *et al.* Inorg. Mater. **51**, 1153 (2006).
[7] L.G. Khostantsev, V. N. Slesarev and V. V. Brazhkin, High Press. Res. **24**, 371 (2004).
[8] V. L. Joseph Joly *et al*. Phys. Rev. B **65**, 184416 (2002).
[9] M. Gryglas-Borysiewicz, *et al.* Phys. Rev. B **82**, 153204 (2010).
[10] A. Yu. Mollaev, I. K. Kamilov, R. K. Arslanov, T. R. Arslanov, U. Z. Zalibekov *et al.* Appl. Phys. Lett. **100**, 202403 (2012).

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $CdGeAs_2$:Mn ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

[1]Арсланов Р.К., [1]Моллаев А.Ю., [2]Маренкин С.Ф., [3]Трухан В.М., [3]Шёлковая Т.В.

[1]ФГБУ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, 367003, Махачкала, Россия,
e-mail: arslanovr@gmail.com
[2]ФГБУ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991,
г. Москва, Россия
[3]ГНПО Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, 220072,
ул. П. Бровки 19, г. Минск, Беларусь

На сегодняшний день разбавленные магнитные полупроводники (РМП) представляют особую парадигму в физике конденсированного состояния [1], поскольку соотношение между транспортными и магнитными свойствами в них остается вопрос широко дискуссируемый. Стоит отметить, что легирование РМП 3*d* металлом – Mn в различной степени может сказываться как на свойствах электронной структуры, так и непосредственно влиять на температуру магнитного упорядочения T_C. Например, в условии высокого уровня легирования Mn в материале достигается состояние близкое по своим транспортным характеристикам к металлическому проводнику [2], в результате чего длина свободного пробега носителей заряда на уровне Ферми становится меньше одного нанометра и их состояний сильно скоррелированны [3]. Подобное поведение является типичным для случая прыжкового транспорта для сильно неупорядоченного полупроводника, что вносит последствия в механизм, посредством которого формируется ферромагнетизм (ФМ) в данном материале. Таким образом, металлические системы могут быть магнитными через спиновую восприимчивость валентной зоны, в то время как для прыжковой системы потребует другой способ отличный от двойного обменного взаимодействия [4]. В виду того, что РМП проявляют чрезвычайную чувствительность к внешним возмущениям, таким как легирование и электрическое поле, которые непосредственно отражаются на магнитной природе, привлечение внешнего давления в этом случае может так же обеспечить дополнительную возможность для манипуляций и расширения фундаментальных свойств.

В настоящей работе на основе измерений ас магнитной восприимчивости при высоком гидростатическом давлении показано, что в $CdGeAs_2$:Mn имеют место магнитные фазовые переходы индуцированные высоким давлением.

Поликристаллические образцы p-$CdGeAs_2$ легированные Mn были получены в ФГБУ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по методике описанной в ссылке [5]. Температурные зависимости удельного сопротивления представлены на Рис. 1(а), Из рис. следует, что тип проводимости исследованных образцов меняется от полупроводникового для x=0÷0.18 к металлическому с x=0.24 и x=0.30.

Измерения барических зависимостей ас магнитной восприимчивости производилось в аппарате высокого давления типа «Тороид» [6] при гидростатическом давлении $P \leq 7$ ГПа в области комнатных температур при подъеме и сбросе давления. В качестве рабочей ячейки использовали фторопластовую капсулу с полезным объемом ~80 мм^3, которая имела 8 электровводов, что позволяло измерять одновременно под давлением удельное сопротивление ρ, эффективный Холл коэффициент R_X. Давление контролировали по манганиновому манометру, отградуированному по нескольким реперным точкам во всем

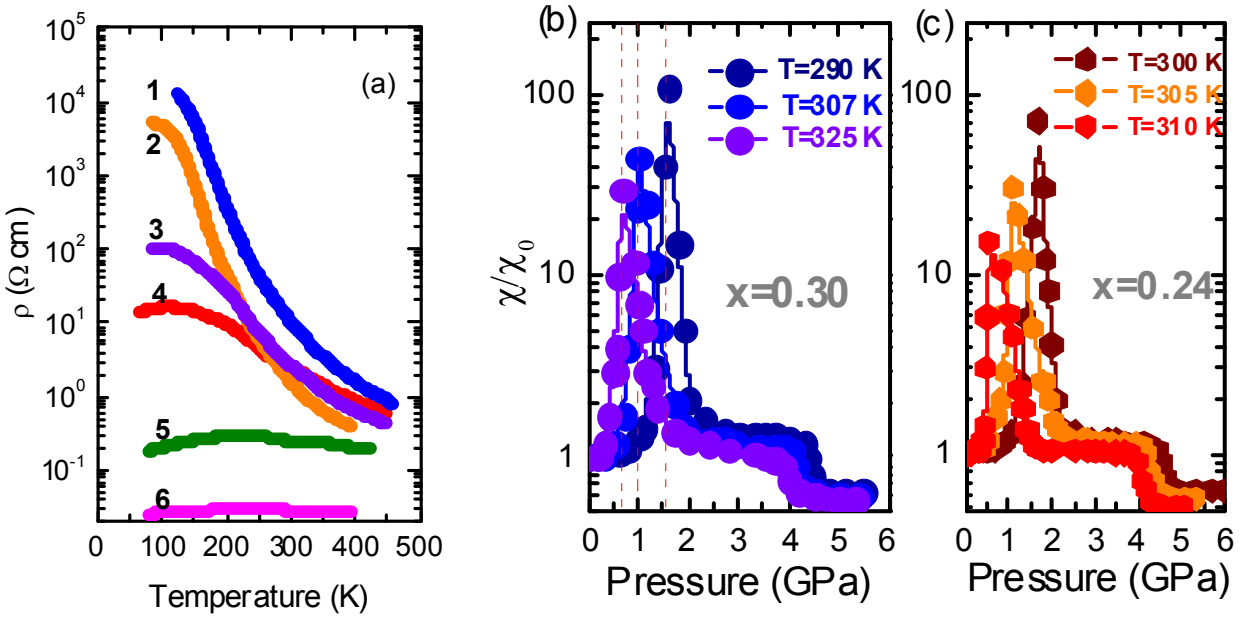


Рис. 1 Температурные зависимости удельного сопротивления для $CdGeAs_2$:Mn с x=0÷0.30 Кривые **1** – 0, **2** – 0.003, **3** – 0.06, **4** – 0.18, **5** – 0.24, **6** – 0.30 соответственно (a). Зависимости ac магнитной восприимчивости от давления, измеренные при различных значениях температуры ниже T_C для $CdGeAs_2$:Mn с x=0.30 (T_C =350 K) (b) и x=0.24 (T_C=355 K) (c).

диапазоне давлений. Для изменения температурного режима использовался термостат, адаптированный для измерений при высоких давлениях.

Измерение динамической магнитной восприимчивости проводилось регистрацией изменения частоты резонансного контура сердечником катушки, индуктивности которого является образец. При переходе через точку ферромагнитного упорядочения или структурного перехода, его собственная частота изменяется в пределах от 2 МГц до 20 кГц. Измерения частоты автогенератора проводились с использованием частотомера. Магнитная проницаемость μ определялась из условия равенства индуктивности тороидальной катушки с числом витков N , намотанной на образец с индуктивностью, полученной из собственной частоты колебательного контура автогенератора:

$$\mu = \frac{\tau^2 \cdot 10^7}{8\pi^2 C N^2 h \ln b/a}$$

здесь C – емкость конденсатора, τ – период колебаний, a, b, h – внутренний радиус, внешний радиус и высота тороидальной катушки соответственно. Магнитная восприимчивость рассчитывалась из выражения $\chi=(\mu-1)/4\pi$.

На Рис.1 (b)-(c) представлены барические зависимости ac магнитной восприимчивости при не значительном изменении температур ниже T_C. При T =300 K для обоих составов наблюдались отклики восприимчивости в районе P= 1.6 ГПа для состава с x=0.30 и P=1.7 ГПа для состава с x=0.18 соответственно, свидетельствующие о переходе в парамагнитное (ПМ) состояние, индуцируемое давлением. Выше давлений P= 4 ГПа наблюдались еще одни особенности, где значение восприимчивости меньше начального. Незначительное повышение температуры около 5-10 K демонстрирует существенное смещение наблюдаемых особенностей в сторону низких давлений. Как было показано в [7], $dT_C/dP = (T_C - T_{room})/P_C$

менялось в диапазоне от -14.0 ÷ -6.8 К/ГПа для составов с x=0.30 – 0.06, что находится в согласии с наблюдаемыми результатами. Далее, используя полученные значения пиков ac магнитной восприимчивости, а так же значения T_C при атмосферном давлении на Рис 2. мы представили поверхность, как функцию температуры, давления и уровня легирования Mn, иллюстрирующую переходы ФМ–ПМ. Таким образом, установлено, что в исследованных образцах имеют место магнитные фазовые переходы, индуцируемые давлением в зависимости от температуры и содержания Mn в составах.

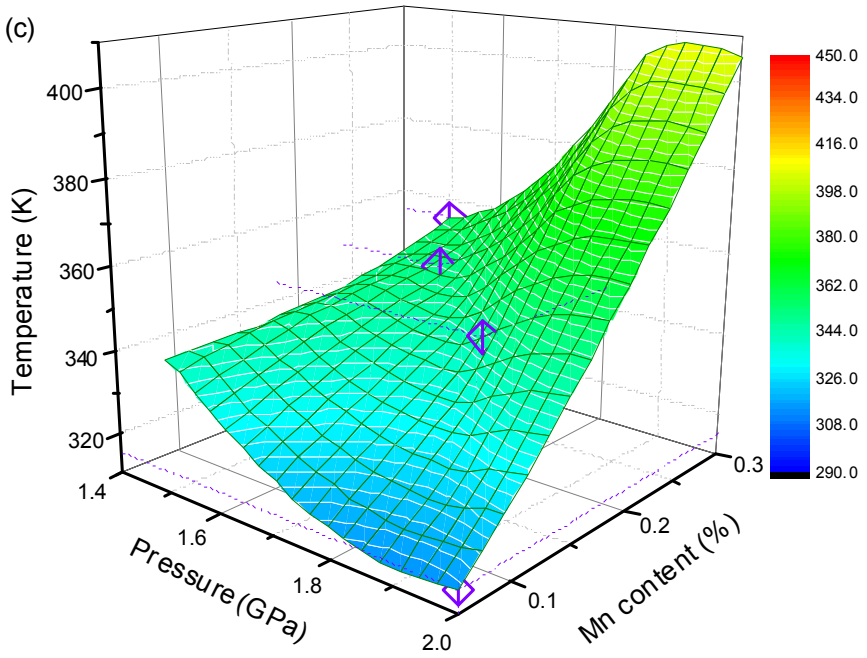


Рис. 2. Зависимость температуры магнитного упорядочения от уровня легирования Mn и давления, представленная как поверхность, описывающая магнитные фазовые переходы ФМ-ПМ. Точки – значения пиков ac магнитной восприимчивости, взятые из Рис 1.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № 2 «Вещество при высоких плотностях энергии» Секция 2 «Вещество в условиях высокого статического сжатия».

[1] T. Dietl, Nature Mater. **9**, 965 (2010).
[2] Matsukura, F., Ohno, H., Shen, A. & Sugawara, Y. Phys. Rev. B **57,** R2037 (1998).
[3] Richardella, A. *et al.* Science **327,** 665 (2010).
[4] Sheu, B. L. *et al.* Phys. Rev. Lett. **99,** 227205 (2007).
[5] S. F. Marenkin, V. M. Novotortsev, K. K. Palkina, S. G. Mikhailov, and V. T. Kalinnikov, Inorg. Mater. 40, 93 (2004).
[6] L.G. Khostantsev, V. N. Slesarev and V. V. Brazhkin, High Press. Res. **24**, 371 (2004).
[7] A. Yu. Mollaev, I. K. Kamilov, R. K. Arslanov, T. R. Arslanov, U. Z. Zalibekov *et al.* Appl. Phys. Lett. **100**, 202403 (2012).

МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ В СУЛЬФИДАХ МАРГАНЦА, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ С ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ $Yb_xMn_{1-x}S$

[1]Аплеснин С.С., [1]Харьков А.М., [2]Горев М.В., [3]Соколов В.В.

[1]Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, 660014, г. Красноярск, пр. им. Красноярский рабочий, 31, e-mail: apl@iph.krasn.ru
[2]Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036, г. Красноярск
[3]Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, 630090, г. Новосибирск

Материалы, обнаруживающие связь между электрическими и магнитными свойствами являются привлекательными для возможного использования в качестве элементной базы в микроэлектронике, в спинтронике, в сенсорных устройствах. К числу таких соединений относится YbS, обнаруживающий аномальные магнитные и кинетические свойства [1]. Сульфиды иттербия и марганца имеют кристаллическую решетку NaCl с постоянной решеткой a = 5.693 Å (YbS) [2] и a = 5.222 Å (MnS). При достижении критической величины давления P = 8 GPa решетка YbS сжимается на 12 % [2]. Можно ожидать, что при замещении катионов марганца ионами иттербия давление, оказываемое ближайшим окружением, приведет к смене валентности ионов иттербия и к появлению двух типов носителей тока с образованием волны зарядовой плотности.

Изучение кристаллической структуры полученных образцов проведено при комнатной температуре в монохроматическом CuK_α – излучении на рентгеновской установке ДРОН-3. Согласно данным рентгеноструктурного анализа образцы $Yb_xMn_{1-x}S$ ($0.05 \le x \le 0.25$) имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку типа NaCl, характерную для α-MnS. С увеличением степени катионного замещения x параметр элементарной ячейки растет. В области концентраций $0 < x < 0.25$ проведены измерения электрического сопротивления двух- и четырехконтактным методом в интервале температур 140 К < T < 500 К без магнитного поля и в магнитном поле H = 0.8 Тл. Они имеют типичный полупроводниковый тип и качественно не отличаются от температурной зависимости ρ (T) для MnS для составов с $x \le 0.1$. При нагревании твердого раствора $Yb_{0.05}Mn_{0.95}S$ энергия активации увеличивается в 1.7 раза при T = 440 К. С ростом концентрации, изменение величины энергии активации уменьшается и температура сдвигается в область низких температур до T = 390 К для x = 0.1.

Для состава с x = 0.15 наблюдается максимум в температурной зависимости удельного сопротивления при T = 148 К. Магнитное поле приводит к уменьшению энергии активации и к пересечению зависимостей ρ (T) при T = 224 К. Магнитосопротивление меняет знак в окрестности этой температуры. В области низких температур $\delta = (\rho(H) - \rho(0)) / \rho(0)$ достигает 100% и при нагревании по модулю уменьшается, меняет знак с отрицательного на положительный и принимает максимальное значение при T = 270 К и стремится к нулю при T = 450 К. Аналогичное поведение сопротивления от температуры выполняется и для составов с более высокими концентрациями (Рисунок 1). Магнитосопротивление в твердом растворе $Yb_{0.2}Mn_{0.8}S$, представленное на Рисунке 1, меняет знак с положительного на отрицательный при T = 163 К, проходит через локальный максимум при T = 169 К и достигает величины 160 % при T = 350 К и при асимптотическом продолжении $\delta = (\rho(H) - \rho(0)) / \rho(0) \to 0$ исчезает при T = 435 К.

Для установления корреляции транспортных и структурных характеристик проведены измерения коэффициента теплового расширения в интервале температур 100 К < T < 700 К. Коэффициент теплового расширения имеет максимальные значения в окрестности температуры Нееля, вызванные сжатием решетки в результате магнитоупругого

взаимодействия. С ростом температуры $T > T_N$ для состава $Yb_{0.2}Mn_{0.8}S$ решетка мононотонно расширяется с небольшими аномалиями при T = 266 K и 375 K и выше 400 K коэффициент теплового расширения уменьшается и достигает минимума при T = 480 K, затем снова увеличивается до прежнего значения. Температура аномалии коэффициента теплового расширения находится в окрестности температуры исчезновения магнитосопротивления.

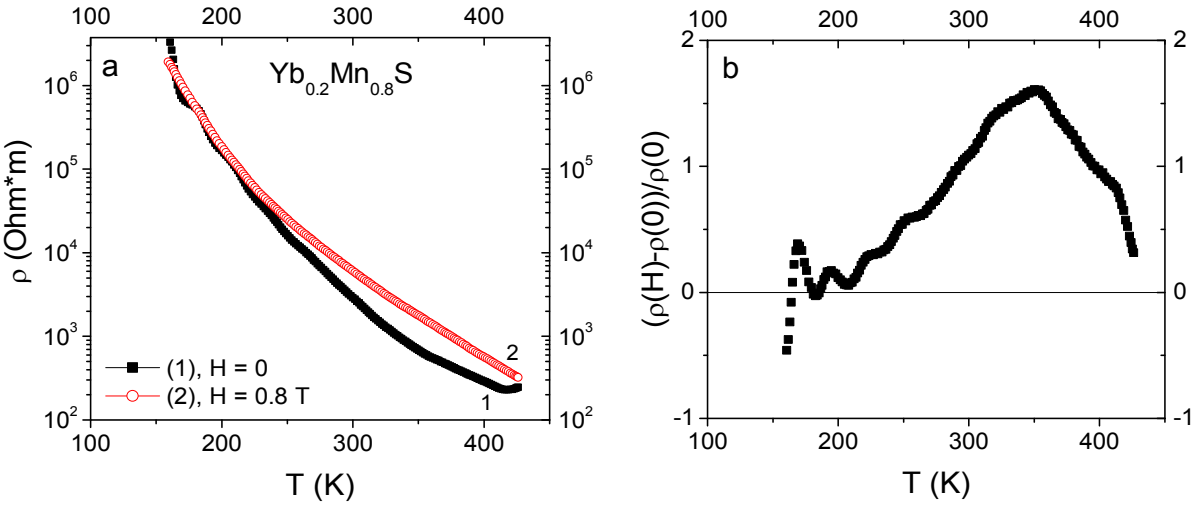


Рисунок 1 – Зависимость сопротивления $Yb_{0.2}Mn_{0.8}S$ от температуры в полях H = 0 (1), 0.8 Тл (2) (a). Изменение удельного электросопротивления в магнитном поле H = 0.8 Тл (b).

Согласно расчетам электронной структуры YbS [2], 4f- уровень расположен на дне зоны проводимости и спектр электронных возбуждений имеет максимум на границе зоны Бриллюэна для 4f- подзоны и минимум в центре зоны для 5d- орбиталей. На поверхности Ферми образуются электронные и дырочные карманы. Переход электронов между подзонами осуществляется посредством фононов. В области высоких температур T = 500 K – 600 K образуются связанные электрон-дырочные пары (экситоны). Дырки расположены в узкой f- подзоне и имеют тяжелую эффективную массу, а электроны в sd- подзоне – легкую эффективную массу. Электроны вращаются по орбите с радиусом, равным расстоянию катион-анион и индуцируют слабый орбитальный момент, взаимодействие между которыми реализуется через упругие моды колебаний октаэдра.

Во внешнем магнитном поле электрон-дырочные пары смещаются к поверхности образца и индуцируют внутреннее электрическое поле, направленное противоположно внешнему полю, в результате уменьшается подвижность носителей тока и сопротивление увеличивается. С понижением температуры при T = 180 K – 240 K возможны структурные искажения, вызванные поворотом октаэдров или ромбическим искажением, что приводит к локализации электрон-дырочных пар и к туннелированию электронов.

В твердых растворах $Yb_xMn_{1-x}S$ для всех составов наблюдается магниторезистивные эффекты со сменой знака магнитосопротивления в области высоких температур в парамагнитном состоянии, которые объясняются образованием связанных электрон-дырочных пар.

[1] P. Wachter. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (North-Holland, Amsterdam) **19**, Chapter 132 (1993).

[2] M. Matsunami, H. Okamura, A. Ochiai, T. Nanba. PRL **103**, 237202 (2009).

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ Mn_3Sb

Гончаров В.С., Рыжковский В.М.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, e-mail: Goncharov@physics.by

В последнее время значительно увеличилось количество новых соединений в различных системах, полученных в условиях воздействия высоких давлений и температуры, а также материалов, которые при термобарической обработке существенно изменяют свои физические свойства. Показательным примером этому является система Mn – Sb, в которой кроме давно известных соединений MnSb и Mn_2Sb [1] в последние годы при помощи термобарических технологий появились еще два новых соединения: $MnSb_2$ [2] и Mn_3Sb [3, 4], а также выявлены принципиальные изменения при термобарической обработке структурного и магнитного состояний существующих при нормальных условиях фаз [5].

Соединение Mn_3Sb имеет кубическую структуру с параметром кристаллической решетки a = 0.400 нм. Атомы Mn занимают положение 3c (0, ½, ½), атомы Sb – положение 1a (0, 0, 0) пространственной группы Pm3m (221). Соединение при комнатной температуре и атмосферном давлении находится в термодинамически неравновесном состоянии и разрушается при нагревании выше температуры 420 K с образованием двухфазного сплава Mn_2Sb + Mn. Из магнитных измерений известно, что удельная намагниченность соединения Mn_3Sb очень мала, составляя ~1.0 А×м^2/кг в температурном интервале от температуры жидкого азота до температуры разрушения кубической фазы [6]. Такой характер температурной зависимости удельной намагниченности Mn_3Sb вызывает предположение о неупорядоченном парамагнитном состоянии его (с небольшой примесью магнитной фазы) в этом температурном интервале, либо об антиферромагнитном упорядочении в нем.

В работе [7] на основании нейтронографических исследований, учитывая схожесть ближайшего окружения атомов марганца в соединениях Mn_2Sb и Mn_3Sb, нами предложена модель магнитной структуры соединения Mn_3Sb с антипараллельным (ферримагнитным) упорядочением различных по величине атомных магнитных моментов (рисунок 1).

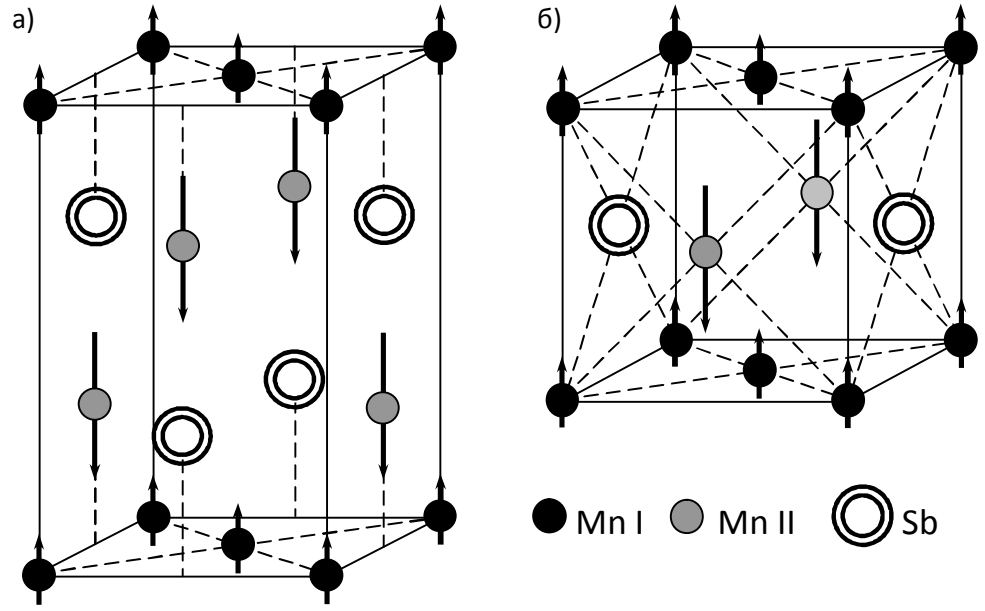


Рисунок 1. Кристаллические и магнитные структуры соединений Mn_2Sb (а) и Mn_3Sb (б).

Однако, если предположить, что примесная магнитная фаза находится в мелкодисперсном состоянии и, соответственно, не обнаруживается дифракционными методами, то можно говорить об антиферромагнитном упорядочении в соединении Mn_3Sb. Учитывая, что в элементарной ячейке данного соединения находятся три магнитоактивных атома, то антиферромагнитная структура должна быть неколлинеарной (треугольной).

В настоящей работе использовались нейтронографические данные, полученные в [7] и изображенная на рисунке 2 модель магнитной структуры, в которой стрелками показаны магнитные моменты атомов марганца. Сами атомы марганца, расположенные в центрах граней, а также атомы сурьмы, находящееся в узлах кристаллической решетки, на рисунке 2 не показаны. Магнитные моменты атомов марганца базиса элементарной ячейки лежат в плоскости (111) и образуют равносторонний треугольник.

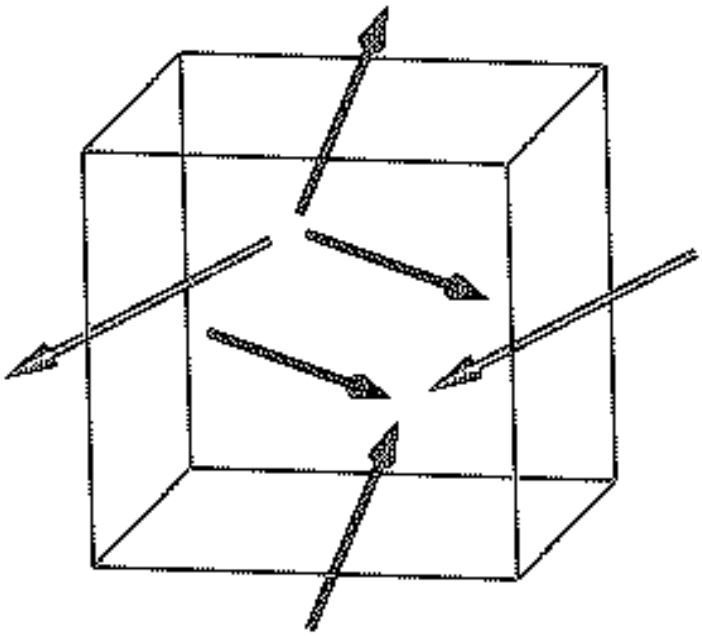


Рисунок 2. Модель треугольной магнитной структуры соединения Mn_3Sb.

При обработке дифракционных данных по методу Ритвельда в рамках предложенной модели магнитной структуры установлено хорошее соответствие экспериментальных и рассчитанных нейтронограмм. При расчетах уточнялись параметры кристаллической решетки и величины магнитных моментов, а также учитывался вклад от примесной фазы MnO, количество которой согласно расчетам не превышало 3 %.

Результаты обработки нейтронографических данных представлены в таблице, где m – магнитный момент на атом марганца, R_p – профильный, R_m – магнитный факторы соответствия.

Таблица. Значения структурных и магнитных параметров и факторов соответствия, полученные при уточнении магнитной структуры соединения Mn_3Sb при разных температурах.

T, K	**a, нм**	**m, $\mu_Б$**	**R_p, %**	**R_m,%**
100	0,3986	3.24	7.88	3.63
200	0,3991	3.15	8.81	3.51
300	0,3999	3.08	8.73	3.47

На рисунке 3 в качестве примера приведен результат обработки нейтронограммы соединения Mn_3Sb при температуре 300 K. Представлены точки экспериментальной рентгенограммы, вычисленный профиль, разностная кривая, положения и индексы дифракционных рефлексов.

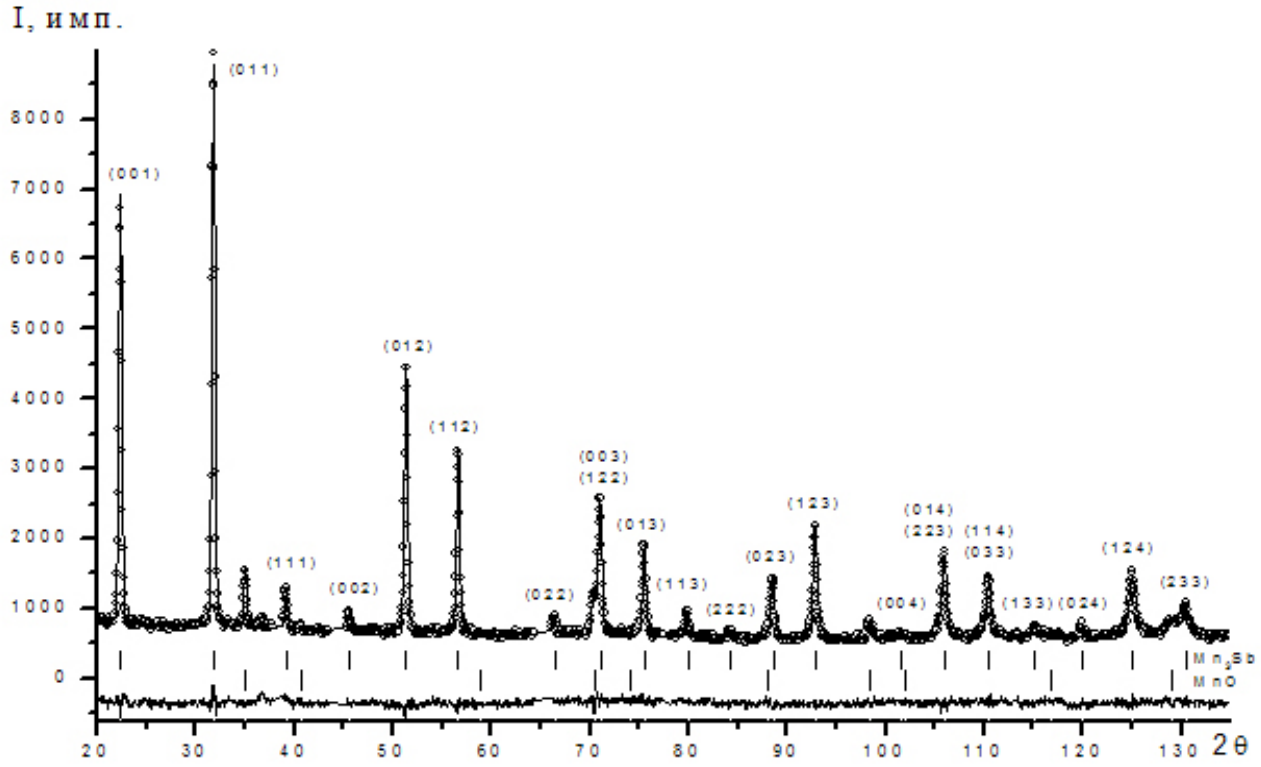


Рисунок 3. Наблюдаемая и рассчитанная нейтронограммы соединения Mn_3Sb при300 K

Таким образом, в настоящей работе предложена модель треугольной магнитной структуры соединения Mn_3Sb, по нейтронографическим данным определены магнитные моменты атомов марганца при разных температурах.

Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (проект № Ф09К-120).

[1] М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Металлургиздат. М. (1962). Т. 2. С. 1008-1010.
[2] H. Takizawa, M. Shimada, Y. Sato, T. Endo. Materials Letters. 1993. V. 18, № 1,2. P. 11–13.
[3] T. Yamashita, H. Takizawa, T. Sasaki, K. Uheda, T. Endo. J. Alloys and Compounds. 2003. V. 348, № 1-2. P. 220–223.
[4] В.С. Гончаров, В.М. Рыжковский. Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 6. С. 647–649.
[5] В.М. Рыжковский, В.С. Гончаров. Физика и техника высоких давлений. 2007. Т. 17. № 2. С. 53–58.
[6] В.С. Гончаров, В.М. Рыжковский. Актуальные проблемы физики твердого тела. Сборник докладов Международной научной конференции. Минск, 26-28 октября 2005 г. Т. 1. С. 123-125.
[7] В.М. Рыжковский, В.С. Гончаров, С.С. Агафонов, В.П. Глазков, В.А. Соменков, А.П. Сазонов, А.Т. Сенишин. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 2. С. 9-13.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $Ni_{1-x}Co_xMnSb$ ($0 \le x \le 1{,}0$)

Гончаров В.С., Рыжковский В.М.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, e-mail: Goncharov@physics.by

В последнее время большой интерес исследователей вызывают материалы, обладающие магнетокалорическими и магнитомеханическими свойствами, в связи с перспективностью их применения в современной технике. К таким материалам относятся и сплавы Гейслера, проявляющие большое разнообразие магнитных свойств, в частности, сплавы системы Mn – Ni – Co – Sb. Например, в сплавах $Ni_{50-x}Co_xMn_{38}Sb_{12}$ обнаружен гигантский обратный магнетокалорический эффект [1], а в сплавах $Ni_{50-x}Co_xMn_{39}Sb_{11}$ происходит индуцированное магнитным полем мартенситное превращение [2].

Однако единого мнения о причинах и механизмах наблюдаемых явлений у исследователей нет. В связи с этим представляет несомненный научный интерес изучение свойств сплавов системы Mn – Ni – Co – Sb в широком диапазоне температур и магнитных полей. Целью настоящей работы является установление взаимосвязи состава, структурных и магнитных характеристик сплавов $Ni_{1-x}Co_xMnSb$ ($0 \le x \le 1{,}0$).

В известных литературных источниках описывается способ получения сплавов Гейслера методом дуговой плавки исходных компонентов в атмосфере аргона. Ввиду технической невозможности применения данного способа был применен метод синтеза сплавов твердофазной реакцией компонентов – марганца, никеля, кобальта, сурьмы, – взятых в соответствующих весовых соотношениях, в вакуумированных до 10^{-2} мм рт. ст. кварцевых ампулах. Таким способом были получены сплавы $Ni_{1-x}Co_xMnSb$ ($0 \le x \le 1{,}0$) с шагом по концентрации $\Delta x = 0{,}1$.

Рентгенофазовый анализ показал, что все полученные сплавы системы $Ni_{1-x}Co_xMnSb$ ($0 \le x \le 1{,}0$) являются однофазными. Все рефлексы на рентгенограммах проиндицированы в рамках кубической сингонии. Результаты расчета параметров элементарной ячейки сплавов системы $Ni_{1-x}Co_xMnSb$ ($0 \le x \le 1{,}0$) представлены на рисунке 1. При этом образцы составов с $0 \le x \le 0{,}3$ имеют кубическую кристаллическую структуру $C1_b$ (параметр элементарной ячейки соединения NiMnSb $\boldsymbol{a}$ = 0,595 нм), а на рентгенограммах образцов составов с $0{,}4 \le x \le 1{,}0$

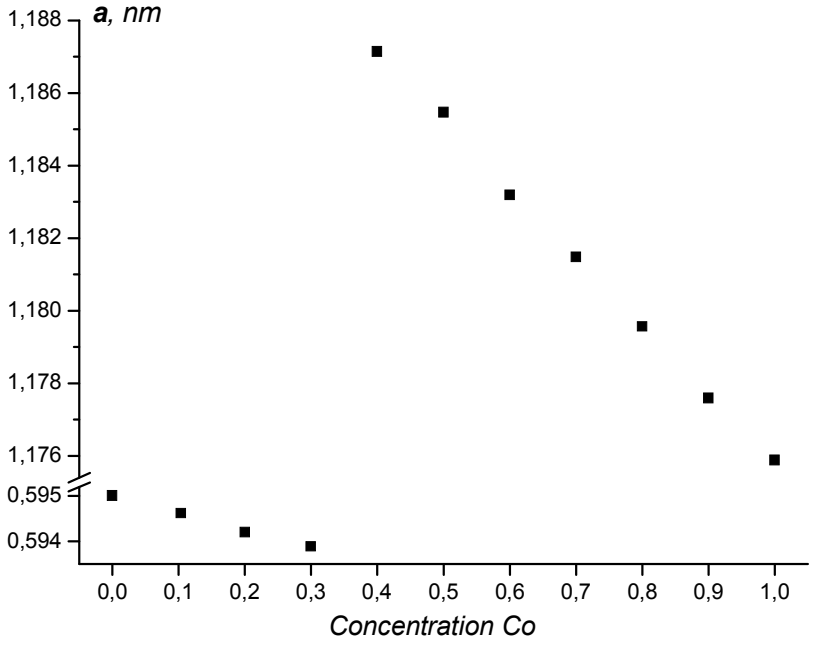


Рисунок 1. Зависимость параметра $\boldsymbol{a}$ элементарной ячейки от состава сплавов $Ni_{1-x}Co_xMnSb$ ($0 \le x \le 1{,}0$).

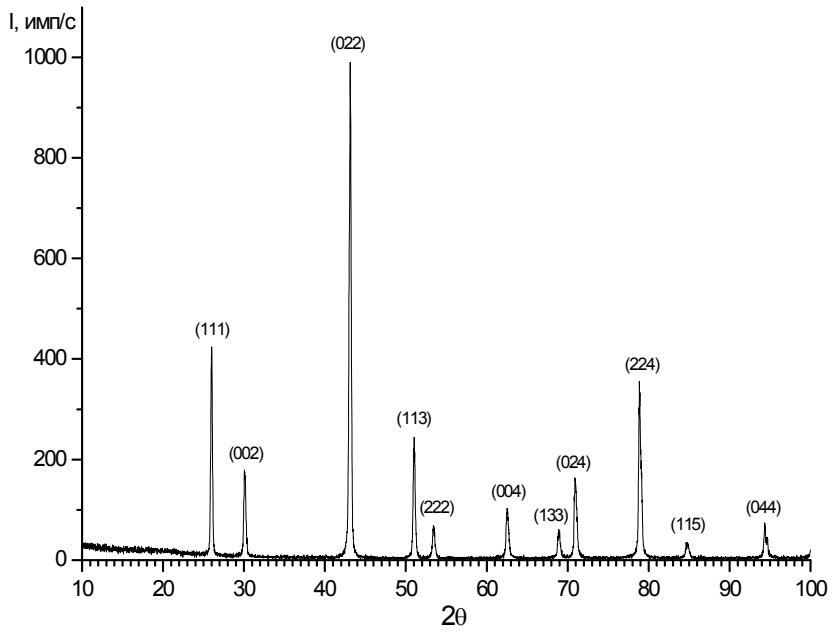


Рисунок 2. Рентгенограмма сплава NiMnSb.

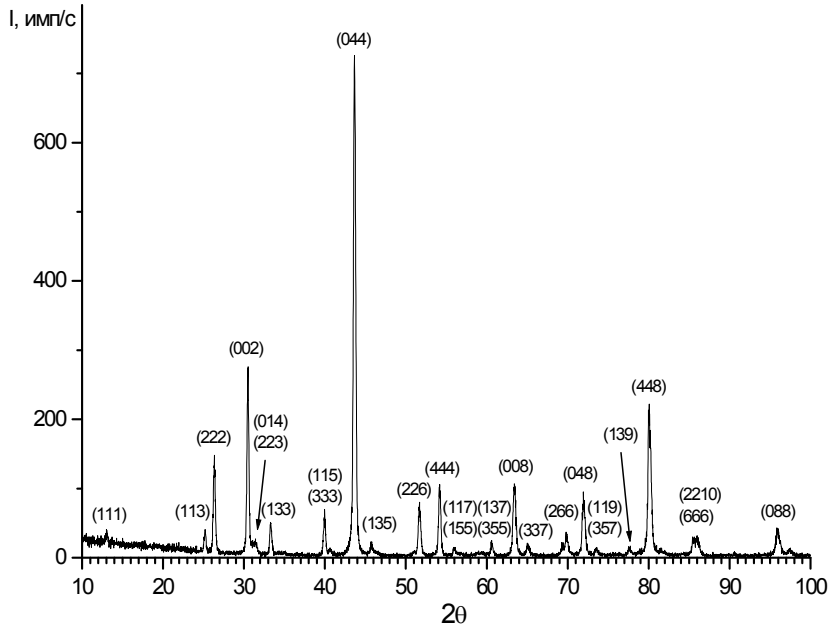


Рисунок 3. Рентгенограмма сплава CoMnSb.

появляются дополнительные сверхструктурные рефлексы, которые индицируются в рамках кубической структуры при использовании в расчетах элементарной ячейки с удвоенным параметром кристаллической решетки (параметр элементарной ячейки соединения CoMnSb ***a*** = 1,174 нм). На рисунке 2 и рисунке 3 показаны рентгенограммы соединений NiMnSb и CoMnSb соответственно. Этот результат хорошо согласуется с данными по структуре соединения CoMnSb, синтезированного методом дуговой плавки исходных компонентов в атмосфере аргона, полученными в работе [3].

Как видно из рисунка 1, в системе $Ni_{1-x}Co_xMnSb$ ($0 \le x \le 1{,}0$) происходит концентрационный структурный переход: при содержании кобальта $x > 0{,}3$ кристаллическая структура сплавов отличается от структуры $C1_b$.

Вместе с тем следует отметить, что авторы работы [4] получили в индукционной плавильной печи в атмосфере аргона соединение CoMnSb, на рентгенограмме которого отсутствуют сверхструктурные рефлексы.

На рисунке 4 представлены результаты измерения температурных зависимостей сплавов системы $Ni_{1-x}Co_xMnSb$ ($0 \le x \le 1{,}0$). Из рисунка 4 видно, что в сплавах с содержанием кобальта более сорока процентов на кривых зависимостей намагниченности насыщения от температуры наблюдается излом, характерный для неоднофазных образцов с двумя магнитными фазами, различными по магнитным характеристикам. Однако по данным рентгенофазового анализа все образцы сплавов являются однофазными, что, тем не менее, не

исключает сосуществование двух различных в магнитном отношении фаз с кратными параметрами кристаллической решетки.

В случае же однофазных образцов сплавов такое поведение зависимостей намагниченности насыщения от температуры может указывать на существование магнитной двухфазности при структурной однофазности сплавов, что, в свою очередь, может указывать на наличие кластеров, отличающихся по составу от основной матрицы.

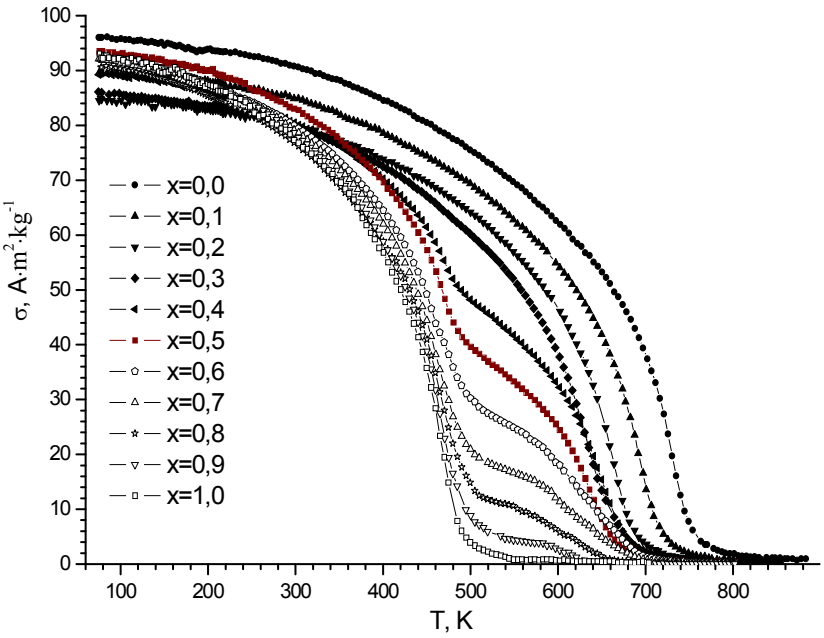


Рисунок 4. Зависимости намагниченности насыщения от температуры сплавов системы $Ni_{1-x}Co_xMnSb$.

В результате обработки экспериментальных результатов из температурных зависимостей намагниченности определены удельные намагниченности исследованных сплавов при температуре кипения жидкого азота и их температуры перехода в парамагнитное состояние.

Удельные намагниченности насыщения сплавов $Ni_{1-x}Co_xMnSb$ ($0 \le x \le 1{,}0$) при температуре 80 K слабо зависят от состава и их значения лежат в интервале 85-95 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$. Характерно, что намагниченность насыщения исследованных сплавов имеет тенденцию возрастать с увеличением содержания кобальта в сплавах, в то время как значение температуры перехода в парамагнитное состояние уменьшается.

В заключение следует отметить, что литературные данные по кристаллической структуре соединения MnCoSb неоднозначны, что позволяет предполагать зависимость ее от температурных или временных параметров синтеза и требует проведения дополнительных исследований.

Таким образом, в настоящей работе методом рентгенофазового анализа установлено, что в системе $Ni_{1-x}Co_xMnSb$ ($0 \le x \le 1{,}0$) происходит концентрационный структурный переход при $0{,}3 < x < 0{,}4$; по результатам измерений намагниченности насыщения от температуры определены удельные намагниченности исследованных сплавов при температуре кипения жидкого азота и их температуры перехода в парамагнитное состояние.

Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (проект № Ф11-024).

[1] K. Ajaya Nayak, K.G. Suresh, A.K. Nigam. J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 035009 (2009).
[2] S.Y. Yu, L. Ma, G.D. Liu, Z.H. Liu, J.L. Chen, Z.X. Cao, G.H. Wu, B. Zhang and X.X. Zhang. Appl. Physics Letters **90**, 242501 (2007).
[3] V. Ksenofontov, G. Melnyk, M. Wojcik, S. Wurmehl, K. Kroth, S. Reiman, P. Blaha, C. Felser. Phys. Rev. B. **74**, 13, 134426 (2006).
[4] Li Shandong, Liu Meimei, Huang Zhigao, Xu Feng, Zou Wengin, Zhang Fengming, Du Youwei. J. Appl. Phys. **99**, 6, 063901 (2006).

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДОМЕННЫХ СТРУКТУРАХ ПЛЕНКИ ФЕРРИТА-ГРАНАТА

Сирюк Ю.А., Безус А.В., Смирнов В.В.

Донецкий национальный университет, Донецк, Украина
juliasiryuk@gmail.com

Изучены спонтанные фазовые переходы в пленке феррита-граната. Показано, что при изменении температуры в доменной границе происходят фазовые переходы, которые вызывают спонтанные фазовые переходы в решетке ЦМД.

Введение

Неоднородные структуры ферритов-гранатов, т.е. магнитные доменные структуры (ДС) представляют собой периодически чередующиеся области с антипараллельным направлением намагниченности, разделенные доменными границами. Доменные границы (ДГ), в свою очередь, являются неоднородными структурами, в которых происходят изменения ориентации спинов от направления спинов в одном домене к направлению спинов в соседнем домене. При изменении температуры (T) изменяются магнитные характеристики феррита-граната: намагниченность насыщения ($4\pi M_S$), характеристическая длина (ℓ), поверхностная плотность энергии доменных границ (σ). Это сказывается на особенностях доменной структуры: ее виде, структуре доменных границ, фазовых переходах в ДС.

Определение механизма фазовых переходов (ФП) в ДС актуально как для фундаментальной физики, так и в прикладном плане, например, в микроэлектронике. Процессы, подобные тем, что наблюдаются в феррит-гранатовых пленках, происходят и в других твердых телах: упорядочение и разупорядочение, фазовые переходы и т.д., но, к сожалению, они недоступны для непосредственного наблюдения и изучаются косвенными методами. Преимущества феррит-гранатовых пленок в том, что в них возможна визуализация происходящих процессов благодаря эффекту Фарадея. Эпитаксиальные пленки ферритов-гранатов – это прекрасный модельный объект для изучения механизма фазовых переходов в твердых телах.

Экспериментально было обнаружено, что изменение температуры пленки вызывает не только изменение доменных фаз, но и структурные преобразования в доменных границах, которые можно рассматривать как фазовые переходы. Таким образом, фазовые переходы в доменной структуре состоят из фазовых переходов в доменной границе и в самих доменах.

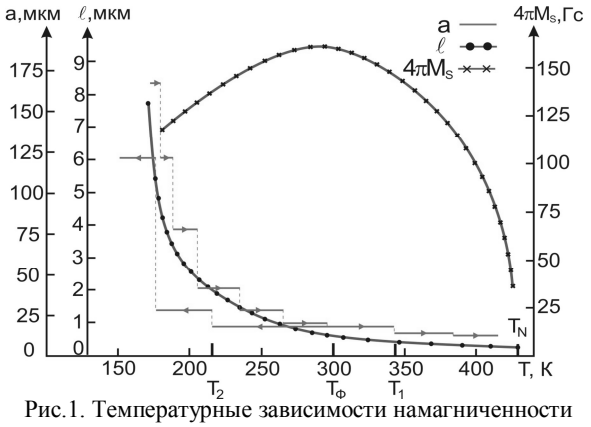


Рис.1. Температурные зависимости намагниченности насыщения $4\pi M_S$, характеристической длины ℓ и параметра решетки ЦМД a пленки.

Цель работы – выяснить связь между фазовыми переходами в доменной границе и фазовыми переходами в доменах.

Для исследования выбрана пленка с развитой поверхностью $<111>$, выращенная методом жидкофазной эпитаксии на гадолиний-галлиевой подложке состава $(TmBi)_3(FeGa)_5O_{12}$ ($T_N = 437K$, $T_K = 120K$), где T_N – температура Нееля, T_K – температура магнитной компенсации. Пленка при комнатной Т имеет фактор качества $Q > 5$. При такой

величине Q в доменной границе действием импульсного магнитного поля создаются вертикальные блоховские линии (ВБЛ) [1].

1. Спонтанные фазовые переходы в решетке ЦМД.

Пленка имеет сильную одноосную анизотропию, вследствие чего в широком температурном интервале при $T > T_K$ наблюдается осевая фаза, т.е. создаются ЦМД. Гексагональная решетка ЦМД формируется импульсным магнитным полем ($H_{ИМП}$), перпендикулярным плоскости пленки, в отсутствии поля смещения. Затем импульсное поле выключается. Такая решетка является равновесной при Т формирования. При эксперименте в качестве критерия равновесности применяются два фактора: 1– решетка сохраняется неограниченное время при Т формирования; 2– ее можно вновь создать с теми же параметрами (диаметром ЦМД и периодом решетки). На рис.1 приведены температурные зависимости магнитных характеристик пленки. При изменении температуры пленки решетка ЦМД, сформированная при определенной Т, например, при 300К (рис.2.А) сохраняется (хотя является уже неравновесной) в температурном интервале $\Delta T = T_1 - T_2$ (рис.1), на обоих концах которого в решетке происходят фазовые переходы первого рода [2]. При удалении от T_K происходит ФП с сохранением числа доменов в двухфазную структуру, которая состоит из блоков новой равновесной при T_1 решетки с меньшими параметрами и страйпов (рис.1, рис.2.Б). При приближении к T_K в решетке происходит ФП с уменьшением числа доменов в новую, равновесную при T_2 решетку с большими параметрами (рис.1, рис.2.В). Таких ФП в исследуемом температурном интервале $90K - T_N$ имеется несколько. На рис.1 наблюдается гистерезис этих переходов. Величина температурного интервала устойчивости ΔT решетки ЦМД зависит от крутизны температурного изменения характеристической длины пленки [3]. При фазовых переходах мы не учитывали изменение структуры доменных границ ЦМД с температурой, и рассматривали ДГ как простую 180-градусную блоховскую стенку [1]. В действительности ДГ имеет сложную структуру. Поскольку решетка ЦМД формировалась $H_{ИМП}$, то в ДГ создавались вертикальные блоховские линии. Количество ВБЛ при одинаковом способе формирования равновесных решеток ЦМД зависит от величины магнитных характеристик пленки при данной Т, в частности, намагниченности насыщения. Вблизи T_N и T_K намагниченность насыщения мала (рис.1), поэтому в доменной границе ЦМД создается небольшое количество ВБЛ. В работе [4] было показано, что температурный интервал устойчивости гексагональной решетки, сформированной $H_{ИМП}$ вблизи T_N, т.е. с малым количеством ВБЛ, максимальный. Предельная температура, при которой еще можно сформировать гексагональную решетку ЦМД, $T = 0.98 \cdot T_N$ [4]. Как в теоретических, так и в экспериментальных работах было показано, что вблизи критических точек (т.е. T_N и T_K)

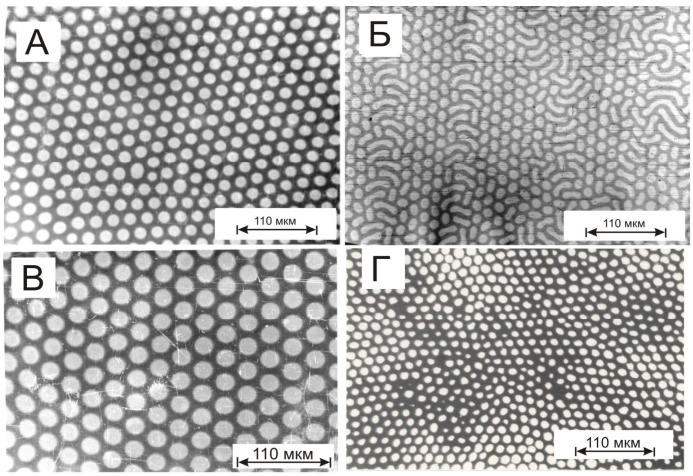


Рис.2. Виды доменных структур: А– РЦД при 300К; Б– неупорядоченная ДС при T_1, В– решетка ЦМД при 215К, Г– аморфная решетка вблизи T_N.

гексагональная решетка ЦМД не может существовать. По мере приближения к этим температурам наблюдается аморфная решетка, а затем одиночные ЦМД [4, 5]. Аморфная решетка ЦМД создается не только вблизи T_K и T_N (рис.2.Г). Ее можно создать при любой Т, действуя на гексагональную решетку ЦМД планарным полем, которое уничтожает ВБЛ внутри доменных границ.

Экспериментально было показано, что самый большой температурный интервал устойчивости имеют любые аморфные решетки ЦМД, в ДГ которых имеется минимальное число ВБЛ.

В работе [6] при изучении динамических свойств ДС (метод Вейла-Колейра) было показано, что при увеличении температуры, по мере приближения к T_N, уменьшается число ВБЛ, и вблизи T_N все ЦМД преобразуются в домены с простой блоховской стенкой. В доменной границе сформированного импульсным полем ЦМД число ВБЛ сохраняется в некотором температурном интервале, а затем уменьшается скачком, т.е. в структуре ДГ происходит фазовый переход. При этом уменьшается длина ДГ, т.е. уменьшается диаметр ЦМД. Если имеется решетка ЦМД, то при этом уменьшаются оба ее параметра, т.е. в решетке происходит фазовый переход. В действительности температура ФП в решетке зависит еще и от наличия разного рода дефектов в ее полотне [7]. Поэтому Т фазового перехода в ДГ может и не совпадать с температурой ФП в решетке ЦМД. При наличии идеальной гексагональной решетки структурные изменения ДГ, вызванные изменением T пленки, инициируют ФП в решетке ЦМД. Температурные интервалы, в которых сохраняется число ВБЛ, совпадают с температурными интервалами устойчивости решетки ЦМД. Из этого можно заключить, что фазовые переходы в границе ЦМД связаны с ФП в решетке ЦМД. При приближении к T_K уменьшается намагниченность насыщения пленки, увеличивается характеристическая длина и увеличивается ширина доменной границы (рис.1). При увеличении ширины ДГ уменьшается число вертикальных блоховских линий путем их раскручивания.

Выводы

Результаты исследования поведения решетки ЦМД при изменении температуры показали, что доменная граница наиболее чувствительна к изменению магнитных характеристик пленки. При изменении температуры происходят структурные изменения в доменной границе, в результате чего происходит изменение доменных фаз. Фазовые переходы в доменной границе вызывают спонтанные фазовые переходы в решетке ЦМД. При приближении к температуре Нееля в ДГ скачком уменьшается число ВБЛ, что вызывает в решетке ЦМД ФП I рода в двухфазную структуру с сохранением числа доменов. При приближении к точке компенсации в доменной границе происходит фазовый переход путем раскручивания ВБЛ, что вызывает ФП I рода в решетке ЦМД с уменьшением числа доменов.

[1] Малоземов А., Слонзуски Дж. Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами. Мир, Москва (1982).

[2] Ю.А.Мамалуй, Ю.А.Сирюк, А.В.Безус // ФТТ, т.**45**, №9, с.1645, (2003).

[3]. В.А.Заблоцкий, Э.А.Завадский, Ю.А.Мамалуй, Ю.А.Сирюк // Докл. АН УССР, сер. А, №11, с.49, (1986).

[4]. Ю.А.Мамалуй, Ю.А.Сирюк // Препринт ДонФТИ АН УССР №2 (110), Донецк, с.43. (1986).

[5] Ju.Gorobets, I.Melnichuk, Ju.Pimenov // JMMM, v.**115**, p.204, (1992).

[6] Ф.Г.Барьяхтар, А.И.Линник, А.Н.Прудников, Е.Ф.Ходосов // ФТТ, т.**27**, №8, с.2503, (1985).

[7] Ф.Г.Барьяхтар, М.И.Еремина, А.О.Хребтов // ФТТ, т.**27**, №5, с.1542, (1985).

ВЗАИМОСВЯЗЬ МАКРО - И МИКРОМАГНИТНЫХ ВИХРЕВЫХ СТРУКТУР В ФЕРРИТ - ГРАНАТОВОЙ ПЛЕНКЕ

Сирюк Ю.А., Безус А.В., Смирнов В.В.

Донецкий национальный университет, Донецк, Украина
juliasiryuk@gmail.com

Исследованы особенности формирования и поведения устойчивого спирального домена, окруженного решеткой ЦМД, при изменении магнитного поля. Показано, что зародышем спирального домена является гантелевидный домен.

Введение

Процесс формирования спиральной доменной структуры (СпДС), поведение СпДС при изменении магнитного поля (H) по-прежнему привлекает внимание исследователей, поскольку изучение макро- и микромагнитных вихревых структур актуально как для фундаментальной науки, так и для прикладной.

Существует несколько способов формирования СпДС. В [1,2] динамические спиральные домены (СпД) создаются в пленках ферритов-гранатов из лабиринтной доменной структуры (ДС) импульсным или синусоидальным магнитным полем высокой частоты в присутствии поля смещения. В [3] СпД получают при уменьшении поля смещения от насыщения. Это устойчивые спиральные домены в присутствии поля смещения. После выключения поля оставались СпД с меньшим числом витков, окруженные лабиринтной ДС. В [4,5] устойчивая СпДС формируется монополярным импульсным магнитным полем, перпендикулярным плоскости пленки. Он окружен решеткой ЦМД и сохраняется после выключения импульсного поля. Это равновесный СпД, стабилизированный решеткой ЦМД. Его можно вновь создать с теми же параметрами. Настоящая работа является продолжением исследований устойчивых СпДС.

1. Формирование спирального домена

Исследования проводились на пленке состава $(TmBi)_3(FeGa)_5O_{12}$ с развитой поверхностью <111>. Толщина пленки h=8,2 мкм, температура Нееля $T_N = 437K$, точка магнитной компенсации $T_K \approx 120K$, намагниченность насыщения при комнатной температуре $4\pi M_S$=160Гс. ДС наблюдалась благодаря эффекту Фарадея на магнитооптической установке, в которой предусмотрено действие магнитных полей: импульсного, планарного и поля смещения двух направлений ($H > 0$, если $\vec{H} \uparrow\downarrow \vec{M}_S$, $H < 0$ при $\vec{H} \downarrow\downarrow \vec{M}_S$, где M_S – намагниченность насыщения внутри ЦМД).

При всем отличии перечисленных способов формирования СпД их объединяет то, что при изменении магнитного поля в доменных границах (ДГ) генерируются вертикальные блоховские линии (ВБЛ).

В нашем случае под действием импульсного поля частоты 400Гц и амплитуды $H_A = \frac{1}{2}H_S$ (H_S- поле насыщения) скорость прецессии спинов в разных точках доменной стенки оказывается различной, что приводит к группированию линий Блоха [6]. Создаются жесткие ЦМД, которые группируются в равновесную решетку ЦМД. Некоторые ЦМД содержат большое число линий Блоха, что приводит их к деформации, и они превращаются в полосовые домены. Под влиянием импульсного поля головка полосового домена движется, в

ней происходят преобразования, которые свидетельствуют о генерации и существовании множества ВБЛ. На головку растущего полосового домена (т.е. на генерируемые в ней ВБЛ) действует гиротропная сила F_g, аналогичная гиротропной силе, действующей на ЦМД при его движении в градиентном магнитном поле [6]:

$$\vec{F}_g = 4\pi M_S \gamma_{eff}^{-1} hS\left[\vec{Z}_0 \times \vec{V}\right],$$

где γ_{eff} – эффективное гиромагнитное отношение многоподрешеточного ФГ, h – толщина пленки, $\vec{Z}_0$ – единичный вектор, характеризующий ориентацию намагниченности вне домена, S – параметр, связанный с внутренней структурой доменной стенки, т.е. это эффективное число оборотов по азимутальному углу в доменной границе замкнутого домена. Величина и знак S зависят от типа и количества ВБЛ в стенке. Знак S может определять направление закручивания полосового домена (по или против часовой стрелки, т.е. киральность), другими словами – топологический заряд СпД ($+q$ или $-q$). К этому выводу мы пришли при изучении устойчивых спиральных ДС. Близлежащие СпД, окруженные решеткой ЦМД (рис.1А), могут иметь разную киральность. В ячейках решетки спиральных доменов также имеются СпД с разной киральностью (рис.1 Б). То, что знак S влияет на направление закручивания спирали, особенно хорошо видно на устойчивых двойных спиралях (рис.1 В). На двух концах полосового домена генерируются ВБЛ с разным направлением поворота спина, что и приводит к разной киральности спиралей, свернутых из одного полосового домена.

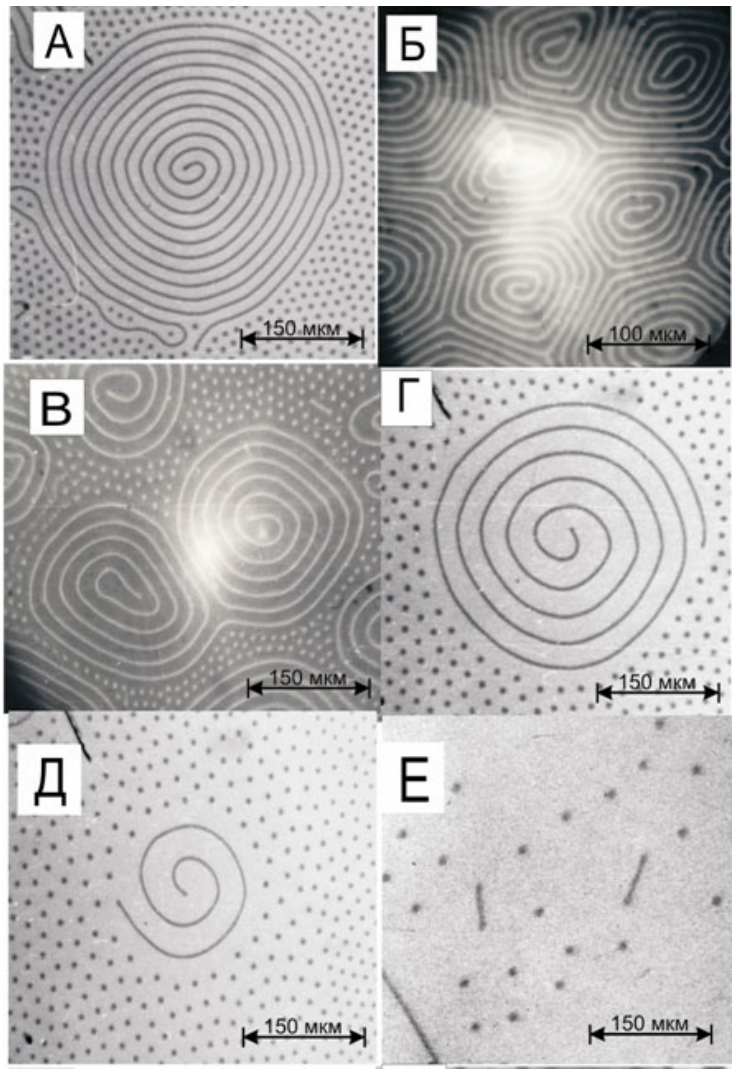


Рис. 1 Виды доменных структур: А – СпД, Н=0Э, 300К; Б – решетка СпД; В – двойная спираль; Г, Д - СпД при 112Э, 115Э; Е - гантелевидный домен.

2. Влияние магнитного поля на СпД

При изучении спирального домена, окруженного решеткой ЦМД, мы наблюдали сосуществование двух доменных структур. СпД и решетка ЦМД находятся в равновесии при равенстве их магнитостатических давлений [5, 7]. С целью исследования условия сосуществования разных ДС и выяснения природы спирального домена был проведен такой эксперимент: на ДС (рис.1 А) действовали полем $H > 0$. При определенной величине поля давление решетки ЦМД уменьшилось настолько, что нарушилось равновесие между СпД и решеткой ЦМД. В

результате внешний конец спирали начал раскручиваться, радиус СпД уменьшился, т.е. уменьшилось его давление, и равновесие восстановилось (рис.1 Г). С ростом величины H длина спирального домена уменьшается (рис.1 Д), а ЦМД занимают освободившееся место. Спираль превратилась в гантелевидный домен (рис.1 Е). Этот эксперимент дал три важных результата. Во-первых, наглядно было показано, что условием равновесия двух ДС есть равенство их магнитостатических давлений. Во-вторых, эксперимент позволил визуально наблюдать действие магнитостатического давления: при раскручивании спирального домена ЦМД занимают освободившееся место, т.е. градиент магнитостатического давления приводит в движение ЦМД. В-третьих, мы увидели, что зародышем спирального домена является гантелевидный домен (ГД).

Под действием импульсного поля гантелевидный домен раскручивается в спираль, при этом возможно увеличение количества ВБЛ, которые равномерно распределяются по полосовому домену, образующему спираль. В свою очередь, под влиянием поля смещения спираль превращается в гантелевидный домен, а т.к. при $H > 0$ часть ВБЛ аннигилирует, то в гантелевидном домене оказывается меньшее число ВБЛ, чем в спиральном домене.

Было исследовано влияние разных видов магнитного поля на СпД и гантелевидный домен. Под действием импульсного поля с малой амплитудой ($H_A \approx 5Э$) гантелевидный домен начинает вращаться. При поле смещения $H > H_{К.Ж.Д.}$ ($H_{К.Ж.Д.}$ - поле коллапса жестких ЦМД) гантелевидные домены исчезают. Чтобы вновь создать спиральный домен, необходимо действовать импульсным полем несколько дольше для того, чтобы создать жесткие ЦМД и гантелевидные домены, и только после этого формируется СпД. Под действием $H < 0$ диаметр ЦМД увеличивается, затем решетка ЦМД превращается в сотовую структуру, и при $|H| = 1/2\, H_{К.Ж.Д.}$ спиральный домен разваливается [5]. Это можно объяснить тем, что ширина полосового домена, образующего спираль, увеличивается с ростом $H < 0$, что приводит к аннигиляции ВБЛ в доменных границах [8]. После выключения поля $H < 0$ гантелевидные домены не наблюдаются.

Выводы.

Экспериментально показано, что зародышем СпД является гантелевидный домен, откуда следует, что структура доменных границ спирального домена сложная. Это 180-градусные блоховские границы. Гантелевидный домен создается импульсным полем в температурном интервале, где намагниченность пленки большая, т.е. вдали от T_N и T_K. Следовательно, СпД может формироваться только в этом интервале температур. Экспериментальные факты свидетельствуют о неразрывной связи между динамическими микровихрями внутри доменных границ и макровихревой доменной структурой: генерация ВБЛ→гантелевидный домен→спиральный домен.

[1] Кандаурова Г.С., Свидерский А.Э. // Письма в ЖЭТФ, т. 47, №8, с. 410, (1988)

[2] Лисовский Ф.В., Мансветова Е.Г. // ФТТ, т.31, №5, с. 273, (1989)

[3] Гесь А. П., Федотова В.В., Богуш А.К., Горбачевская Т.А. // // Письма в ЖЭТФ, т. 52, №9, с. 1079, (1990)

[4] Ламонова К.В., Мамалуй Ю.А., Сирюк Ю.А. // ФТВД, т.6, №1, с. 33, (1996)

[5] Мамалуй Ю.А., Сирюк Ю.А. // Изв. РАН. Серия физическая, т. 72, №8, с. 1091, (2008)

[6] Малоземов А., Слонзуски Дж.. Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами. Москва: Мир, 1982

[7] Мамалуй Ю.А., Сирюк Ю.А. // ФТТ, т. 43, №8, с. 1458, (2001)

[8] Логунов М.В., Юдина С.В., Герасимов М.В. // Сб. трудов XIX межд. школы – семинара НМММ-2004, Москва, с. 150

НОВЫЕ СПИН-СТЕКОЛЬНЫЕ ОКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С СОДЕРЖАНИЕМ d- и f- ЭЛЕМЕНТОВ

Петраковский Г.А., Дрокина Т.В.

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, 660036 Россия
E-mail: tvd@iph.krasn.ru

Известен ряд оксидных соединений с различными кристаллическими структурами, обладающих магнитным состоянием спинового стекла – состоянием, которое характеризуется случайным "замороженным", то есть, не меняющимся со временем, пространственным распределением ориентаций спиновых магнитных моментов [1 - 5]. Среди таких веществ соединения со структурой кубической шпинели, например, $CuGa_2O_4$ с пространственной группой *Fd3m* (с температурой замерзания T_f = 2,5 К) [1], соединения со структурой рутила, пространственная группа $P4_2/mnm$, $CrNbO_4$ при температурах ниже T_f =9,3 К и $FeTaO_4$ при температурах ниже T_f =25 К [2], соединения со структурой пирохлора, кристаллизующиеся в пространственной группе *Fd3m*, например, $(Y, Sm, Gd)_2Mo_2O_7$ (T_f =18, 68, 55 К, соответственно) [3] и $(Gd,Sm,Y)_2Mn_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ (T_f < 10 -12 К) [4]. Спин-стекольные свойства проявляет соединение $Ba_2Fe_2GeO_7$ со структурой мелилита $Ga_2Al_2SiO_7$, характеризующееся пространственной группой $P42_1m$, T_f= 8 К [5].

В докладе сообщаются результаты получения и исследования магнитных свойств цирконолитов с общей формулой $RFeTi_2O_7$, где R = Gd, Sm, Dy.

Синтез образцов проводился методом твердофазной реакции. Отжиг материалов осуществлялся в корундовых тиглях в силитовой печи на воздухе и при нормальном давлении в течение 24 часов в три-четыре этапа с промежуточным перетиранием и формованием образцов. Максимальная температура отжига составляла 1250 $^\circ$ С. Образцы формовались в таблетки толщиной - 1-2 мм, диаметром – 10 мм. Химический и фазовый состав синтезированных образцов контролировался методами рентгеноструктурного анализа и ядерного γ-резонанса.

Нами изучены особенности кристаллической структуры и магнитное состояние соединений $RFeTi_2O_7$ (R=Gd, Sm, Dy) [6-8].

Исследуемые образцы характеризуются пространственной группой *Pcnb* [9]. В таблице 1 приведены параметры кристаллической ячейки соединений $RFeTi_2O_7$, где редкоземельный элемент R=Gd, Sm, Dy.

Таблица 1. Параметры кристаллической ячейки соединений $RFeTi_2O_7$

Соединение	$GdFeTi_2O_7$	$SmFeTi_2O_7$	$DyFe\ Ti_2O_7$
Пространственная группа	*Pcnb*	*Pcnb*	*Pcnb*
a, Å	7.4248(2)	7.4718(1)	9.8470(1)
b, Å	13.6466(4)	13.6904(2)	13.5751(2)
c, Å	9.8455(3)	9.8338(2)	7.3652(1)
V, Å^3	997.32(5)	1005.72(4)	984.54(2)

Экспериментальные исследования, проведенные с помощью рентгеновской дифракции и Мёссбауэровской спектроскопии, показали, что атомы железа, обладающие спином S= 5/2, не образуют в образцах $RFeTi_2O_7$ правильную кристаллическую решетку, а расположены случайным образом.

Анализ структурных особенностей соединений, выявленных методом рентгеновской дифракции, а также результаты Мёссбауэровской спектроскопии приводят к выводу о существовании конкурирующих обменных взаимодействий в магнитной системе, образованной ионами Fe^{3+} и R^{3+}, что может приводить к фрустрированным магнитным состояниям.

Известно, что спиновое стекло – магнитное состояние, обладающее энергетическим вырождением [10, 11]. Вырождение основного состояния связано с тем, что в магнетике с конкурирующими обменными взаимодействиями возникают фрустрации, т. е. пары спинов, энергии которых не соответствуют минимуму. Вследствие фрустрации имеется много состояний с минимумами полной энергии, отвечающих различным спиновым конфигурациям распределения спинов в кристалле. Конкурирующие обменные взаимодействия между ближайшими соседями могут приводить к фрустрации магнитных моментов, и как следствие, к беспорядку, обуславливающему формирование магнитного состояния спинового стекла.

На рис. 1 показаны температурные зависимости магнитных моментов цирконолитов $SmFeTi_2O_7$, $GdFeTi_2O_7$ и $DyFeTi_2O_7$ при разных условиях охлаждения образца: 1 - охлаждение без магнитного поля (ZFC), 2 - охлаждение в магнитном поле 0,05 Т (FC). Магнитный момент измерен в магнитном поле H=0,05 Т.

Особенности поведения температурных зависимостей намагниченности, анализ топологии возможных обменных связей магнитных ионов дают основание предполагать существование в соединениях $(Sm,Gd,Dy)FeTi_2O_7$ магнитного состояния типа спинового стекла.

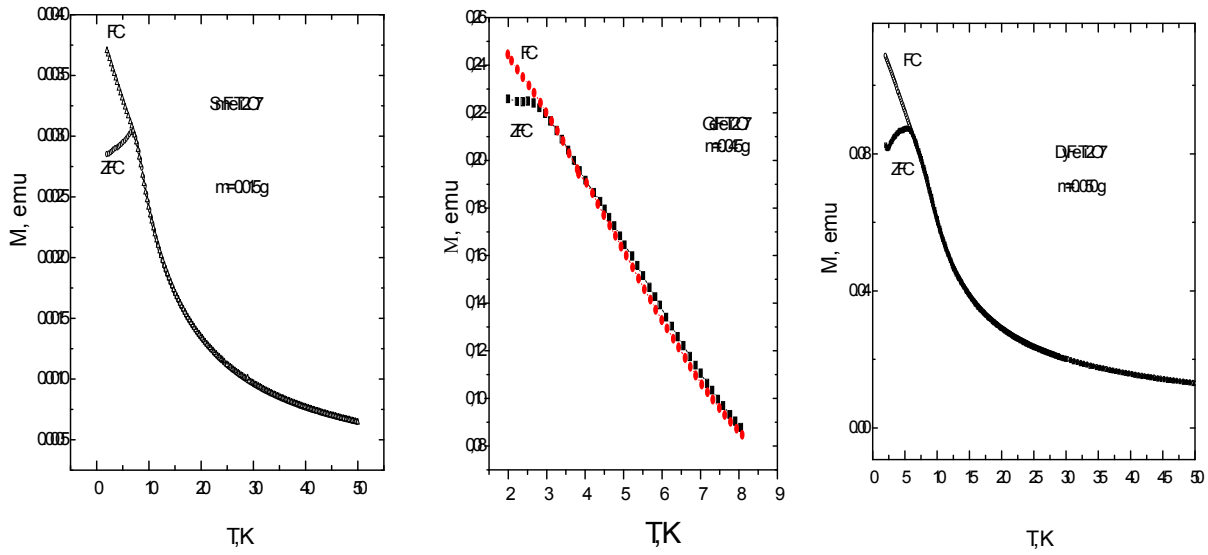


Рисунок. Температурная зависимость магнитного момента соединений $RFeTi_2O_7$ (R= Sm, Gd, Dy) в поле 0,05 Т (охлаждение образца без магнитного поля (ZFC), охлаждение образца в магнитном поле 0,05 Т (FC))

Экспериментальные данные показывают, во-первых, наличие атомного беспорядка в распределении ионов железа в кристаллической решетке, во-вторых, возникновение при $T > T_f$ магнитного момента, его рост при понижении температуры вплоть до T_f, наличие вблизи T_f излома, в-третьих, зависимость магнитных характеристик от предыстории образца. На основании экспериментальных результатов можно предполагать, что в соединениях $RFeTi_2O_7$ (R=Gd, Sm, Dy) при температуре ниже температуры замерзания T_f = 3, 7, 6 К, соответственно, реализуется магнитное состояние спинового стекла.

В таблице 2 приведены магнитные характеристики исследованных соединений $RFeTi_2O_7$ (R=Gd, Sm, Dy).

Данные образцы независимо от радиуса редкоземельного иона при понижении температуры переходят из парамагнитного состояния в магнитное состояние спинового стекла, причем поведение кривых температурной зависимости обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ в высокотемпературной области (T>100 K) можно описать законом Кюри – Вейсса. Асимптотическая температура Нееля, определяемая как точка пересечения оси температур T с асимптотой к кривой $\chi^{-1}(T)$ в области высоких температур имеет отрицательные значения и свидетельствует о преимущественно антиферромагнитном обменном взаимодействии в магнитной системе образцов.

Таблица 2. Магнитные характеристики соединений $RFeTi_2O_7$ (R=Gd, Sm, Dy).

Состав	Температура замерзания T_f, K	Значение асимптотической температуры Нееля θ, К
$SmFeTi_2O_7$	7	- 95
$GdFeTi_2O_7$	3	- 10
$DyFeTi_2O_7$	6	- 25

Таким образом, данное исследование показывает, что соединения $RFeTi_2O_7$ (R=Gd, Sm, Dy) с упорядоченным расположением атомов в кристаллической решетке и наличием беспорядка в ориентации атомных магнитных моментов при температурах ниже температуры T_f являются новыми материалами с магнитным состоянием спиновое стекло.

[1] G. A. Petrakovskii, K. S. Aleksandrov, L. N. Bezmaternikh, S. S. Aplesnin, B. Roessli, F. Semadeni, A. Amato, C. Baines, J. Bartolome, M. Evangelisti. Phys. Rev. B **63**, 184425 (2001)

[2] A N. Christensen, T. Johansson, B. Lebech. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys., **9**, 2601 (1976).

[3] N.P. Raju, E. Gmelin, R.K. Kremer. Phys. Rev. B, **46**, 5405 (1992).

[4] А.В. Королев, Г.В. Базуев. ФТТ, **46**, 287 (2004).

[5] Г. Петраковский, Л. Безматерных, И. Гудим, О. Баюков, А. Воротынов, А. Бовина, Р. Шимчак, М. Баран, К. Риттер. ФТТ **48**, 1795 (2006)

[6] Г.А. Петраковский, Т.В. Дрокина, А.Л. Шадрина, Д.А. Великанов, О.А. Баюков, М.С. Молокеев, А.В. Карташев, Г.Н. Степанов. ФТТ **53**, 1757 (2011).

[7] Г.А. Петраковский, Т.В. Дрокина, Д.А. Великанов, О.А. Баюков, М.С. Молокеев, А.В. Карташев, А.Л. Шадрина, А.А. Мицук ФТТ **54**, 1701 (2012).

[8] Т.В. Дрокина, Г.А. Петраковский, М.С. Молокеев, Д.А.Великанов, О.Н. Плетнев, О.А. Баюков ФТТ, (в печати) (2013).

[9] Е.А. Генкина, В.И. Андрианов, Е.Л. Белоконева, Б.В. Милль, Б.А. Максимов, Р.А. Тамазян. Кристаллография, **36**, 1408 (1991).

[10] В. Кинцель. УФН **152**, 1, 123 (1987).

[11] Г.А. Петраковский. Соросовский образовательный журнал **7**, 9, 83 (2001).

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ КЛИНОПИРОКСЕНА $NaFeGe_2O_6$

Дрокина Т.В., Петраковский Г.А.

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Россия, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50, стр.38,
e-mail: tvd@iph.krasn.ru

Интерес к исследованию пироксеновых соединений обусловлен многими факторами. Среди них, квазиодномерность структуры магнитной подсистемы [1-2], возможность реализации фрустрированных состояний из-за особенностей топологии основных обменных взаимодействий [1], обнаружение в некоторых соединениях ($NaFeSi_2O_6$, $LiFeSi_2O_6$, $LiCrSi_2O_6$) зависимости электрических свойств от магнитного поля [2]

В результате конкуренции обменных взаимодействий в пироксенах возможно формирование разнообразных видов магнитной структуры (табл.).

Таблица. Типы магнитного порядка в пироксенах**.**

Химическая формула	Тип магнитного порядка	Ссылки
NaVGe2O6	антиферромагнетик TN = 16 K	[3]
NaFeSi2O6	антиферромагнетик TN = 5.03 K	[4]
NaCrGe2O6	Ферромагнетик Tc =6 K	[5]
NaTiSi2O6	Синглетное основное состояние со спин. щелью T_S=210 K	[6]

В связи с вышесказанным, представляет интерес исследование магнитных свойств представителя семейства пироксенов - $NaFeGe_2O_6$.

Соединение $NaFeGe_2O_6$ было синтезировано методом твердофазной реакции $1/2(Na_2CO_3) + 2(GeO_2) + 1/2(Fe_2O_3) \rightarrow NaFeGe_2O_6$. Максимальная температура отжига 900° С. Химический и фазовый состав образцов контролировался методами рентгеноструктурного анализа и ядерного γ-резонанса.

Анализ структурных особенностей соединения $NaFeGe_2O_6$ приводит к выводу о существовании конкурирующих обменных взаимодействий в магнитной подсистеме, образованной ионами Fe^{3+}, находящихся в высокоспиновом состоянии (S=5/2).

Методом магнитной нейтронографии, калориметрических и магнитных измерений изучена магнитная структура и магнитные фазовые превращения в соединении $NaFeGe_2O_6$.

Нейтронограмма упругого рассеяния $NaFeGe_2O_6$ при температурах ниже T_N = 13 K содержит дополнительные магнитные пики среди основных ядерных рефлексов (Рис.1).

Нами установлено [7, 8], что магнитная структура характеризуется периодом модуляции, имеющим несоизмеримое с периодом кристаллической решетки значение. При 1,6 K волновой вектор магнитной структуры k = (0.3357(4), 0, 0.0814(3)). На основе анализа

магнитных пиков в картине нейтронной дифракции обнаружено, что в исследуемом соединении при температуре T = 1,6 K реализуется магнитная структура, образованная антиферромагнитно связанными парами ионов Fe^{3+} с геликоидальной модуляцией в плоскости (ac) и незначительной составляющей по оси b.

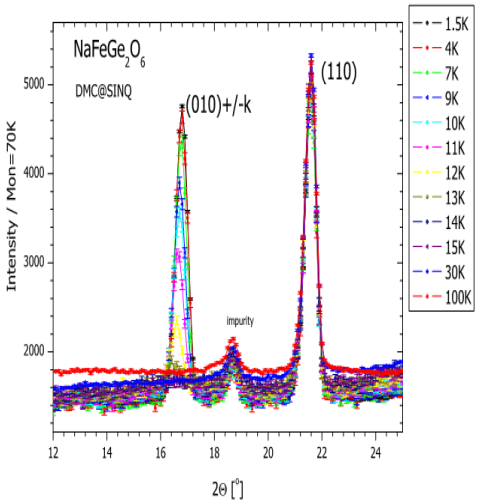


Рисунок 1 - Фрагмент нейтронограммы $NaFeGe_2O_6$

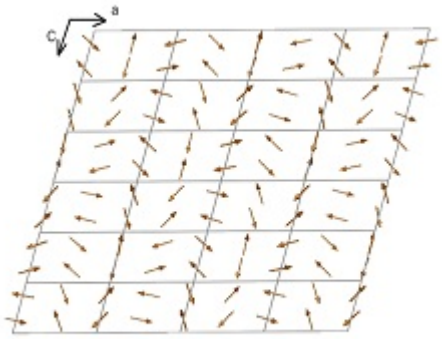


Рисунок 2 - Магнитная структура $NaFeGe_2O_6$ при T=1,6 K. Расположение магнитных моментов в ряде элементарных кристаллических ячеек (плоскость ac)

Формирование в области низких температур такого вида модулированной длиннопериодической структуры было подтверждено в работе [9] как на поликристаллических, так и на монокристаллических образцах $NaFeGe_2O_6$

Изучение поведения волнового вектора магнитной структуры при изменении температуры показало, что с ростом температуры он монотонно уменьшается, в области 9,5 K < T < 10,5 K монотонность нарушается, наблюдается замедление его изменения. Это явление, возможно, аналогично эффекту “запирания” или “пришпиливания” [10]. В этом случае может происходить переориентация магнитных моментов в образце, сопровождаемая фазовым переходом из одного магнитного состояния в другое [10].

Исследование температурной зависимости теплоемкости подтвердило наличие двух фазовых переходов при изменении температуры. Один из них обусловлен фазовым переходом порядок-беспорядок, второй, по-видимому, обусловлен изменением типа магнитного порядка.

Отметим, что температурная зависимость восприимчивости ортопироксена $NaFeGe_2O_6$ в магнитном поле H= 1000 Oe имеет вид, характерный для низкомерных систем. Производная $d\chi/dT$ имеет максимум при температуре T = 11.6 K. Полевая зависимость восприимчивости соединения $NaFeGe_2O_6$ позволяет обнаружить наличие перестройки в магнитной подсистеме образца, при температуре T=4,2 K критическое магнитное поле Hc=32 kOe. По результатам измерений намагниченности и теплоемкости в магнитном поле, по данным нейтронографических исследований построена фазовая диаграмма магнитного состояния метагерманата $NaFeGe_2O_6$ (Рис. 3).

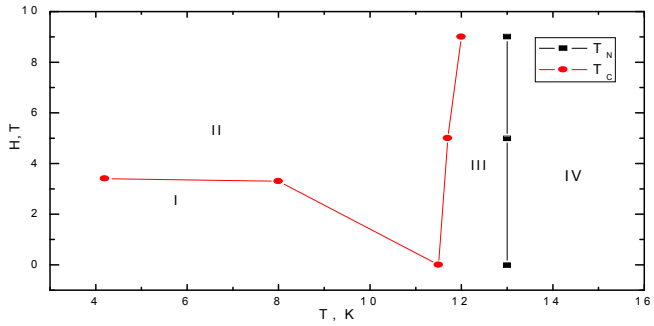


Рисунок 3 - Фазовая диаграмма магнитного состояния соединения $NaFeGe_2O_6$:
область II – несоизмеримая геликоидальная магнитная структура,
области II, III – магнитная структура не известна, область IV- парамагнетик.

Таким образом, результаты комплексного исследования фазовых превращений и магнитной структуры соединения $NaFeGe_2O_6$ сводятся к следующему:

В области I в исследуемом соединении реализуется несоизмеримая магнитная структура с геликоидальной модуляцией. В магнитном поле H=Hc происходит ее изменение. При H>Hc устанавливается иная магнитная структура (область II).

Особенности поведения температурной зависимости теплоемкости в магнитном поле позволяют предположить, что при температурах выше Tc=11,5 K (H=0) до температуры перехода порядок-беспорядок T_N=13 K имеет место спиновая переориентация магнитных моментов (область III). Уточнение природы низкотемпературного магнитного фазового перехода при Tc с помощью дополнительных нейтронографических исследований не привело к положительным результатам из-за малой величины амплитуды магнитного рассеяния нейтронов вблизи фазового перехода порядок-беспорядок. В области IV образец $NaFeGe_2O_6$ находится в парамагнитной фазе.

[1] А. А. Катанин, В.Ю. Ирхин, УФН 177, 639 (2007).
[2] S. Jodlauk, P. Becker, J. A. Mydosh , J. A. Mydosh, D. I. Khomskii, T. Lorenz, S.V. Streltsov, D. C. Hezel, and L. Bohaty. J. Phys.: Cond. Matter **19**, 432201 (2007).
[3] A. N. Vasiliev, T. N. Voloshok, O. L. Ignatchik, M. Isobe, Y. Ueda JETP Lett., **76**, 35 (2002).
[4] E.Baum, W. Treutmann, Behruzi, Lottermoser, G. Amthauer. Zeitsch. Fur Kristal. **183**, 273 (1988).
[5] P.J. Baker, H,J. Lewtas, S.J. Blundell et al., Phys. Rev. **B 81**, 214403 (2010).
[6] A.N.Vasiliev, O.L. Ignatchik, A.N.Sokolov, Z.Hiroi, M.Isobe, Y.Ueda. Phys.Rev. **B 72**, 012412 (2005).
[7] T. Drokina, G. Petrakovskii, L. Keller, J. Schefer. Journal of Physics: Conf. Ser. **251**, 012016 (2010).
[8] Т. Дрокина, Г. Петраковский, Л. Келлер, Й. Шефер, А. Балаев, А. Карташев, Д. Иванов. ЖЭТФ, **139,** 1, 140 (2011).
[9] G.J. Redhammer, A. Senyshyn, M. Meven, G. Roth, S. Prinz, A. Pachler, G. Tippelt, C. Pietzonka, W. Treutmann, M. Hoelzel, B. Pedersen, G. Amthaue. Phys. Chem. Minerals **182**, 2374 (2011).
[10] Ю.А. Изюмов, Дифракция нейтронов на длиннопериодических структурах, Энергоатомиздат, Москва, 200 с. (1987).

ПОЛНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ СИНГУЛЯРНЫХ КОНУСОВ В МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Меркулов В.С.

ГО «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»
220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 19

В магнитоупорядоченных кристаллах при наличии двупреломления, дихроизма и магнитооптической активности возможно существование конусов сингулярных оптических осей [1-2]. Вопрос о полной классификации разновидностей таких конусов для кристаллов различной симметрии на настоящее время не решен. В [3-4] показана возможность наличия определенных типов особенностей на конической поверхности (типа пересечения, возврата и касания), что может служить основой для классификации конусов сингулярных оптических осей. В настоящей работе исследованы различные типы конусов сингулярных оптических осей в магнитоупорядоченных кристаллах

Согласно [5] единичный вектор **n** в направлении оптической оси (сингулярной или обычной) должен удовлетворять уравнению

$$[(\boldsymbol{\eta}\mathbf{n},\mathbf{n})-\eta_{tr}]^2/4 - (\tilde{\boldsymbol{\eta}}\mathbf{n},\mathbf{n}) = 0 \qquad (1)$$

где $\boldsymbol{\eta}$ – обратный тензор диэлектрической проницаемости, $\tilde{\boldsymbol{\eta}}$ – тензор дуальный тензору $\boldsymbol{\eta}$, η_{tr} – след тензора. Как обычно в тензоре $\boldsymbol{\eta}$ выделим скалярную (η_o) и симметричную (**s**) части, а также антисимметричную часть, выражающуюся через вектор гирации **g**

$$\boldsymbol{\eta}_{ij} = \eta^o\delta_{ij} + \mathbf{s}_{ij} + ie_{ijk}\mathbf{g}_k \qquad (2)$$

Тогда уравнение (1) примет вид

$$[(\mathbf{sn},\mathbf{n})-s_{tr}]^2/4 - (\tilde{\mathbf{s}}\,\boldsymbol{\eta}\mathbf{n}) + (\mathbf{g},\mathbf{n})^2 = 0 \qquad (3)$$

Видно, что решение будет определяться только анизотропной частью тензора $\boldsymbol{\eta}$ и не зависит от выбора η_o, поэтому примем для удобства $\eta_o = (\eta_{xx}+\eta_{yy})/2$, тогда $s_{xx}=-s_{yy}$, $s_{tr}=s_{zz}$. Возможные конусы оптических осей являются конусами 4–го порядка. В сечении конуса получим алгебраическую кривую 4–го порядка с комплексными коэффициентами. Будем называть такие кривые линиями оптических осей. Отдельные оси естественно отображаются в изолированные точки оптических осей.

Ключом к исследованию кривых 4–го порядка является изучение особых точек. В результате анализа особых точек [3,4] получаем, что из 13 возможных для нераспадающихся кривых 4–го порядка могут иметь место только следующие (обозначения [6]):

A_1^* – изолированная точка, соответствующая отдельной оси, находящейся вне конической поверхности;

A_1 – узел, имеющий две разновидности:

с обычной осью (здесь и далее не указанные компоненты полагаются нулевыми)

$$s_{xz}^2 y^2 = -(s_{xz}^2 + g_x^2)\, x^2 + o(x^2)$$

и линейной осью (при $g_x^2=-s_{xz}^2$, $g_z^2=-s_{xx}^2$)

$$(s_{xx}\, s_{zz} - s_{xz}^2)\, y^2 = s_{xx}\, s_{zz} x^2 + o(x^2);$$

A_2 – точка возврата, имеющая две разновидности:

с обычной осью (при $g_x^2=-s_{xz}^2$)

$$s_{xz} y^2 = s_{zz} x^3 + o(x^3)$$

и линейной осью (при $g_x^2=-s_{xz}^2$, $g_z^2=-s_{xx}^2$)

$$s_{xz} y^2 = s_{xx} x^3 + o(x^3);$$

A_3^* – изолированная точка касания ;

A_3 – точка касания (самоприкосновения), имеющая две разновидности:

с орторомбической симметрией

$$g_y^2 y^2 = -s_{zz}^2 x^4/4 + o(x^4)$$

и без таковой (при $g_x^2=-(s_{xz}^2+s_{yz}^2)$)

$$(s_{xz}^2+ s_{yz}^2)\, y^2 = s_{xz}^2(x^4 - y^4) + o(x^4).$$

Легко показать, что особые точки A_1, A_2, A_3 имеют место только, когда s_{ij}/ig_k и g_i/g_j (естественно при $g_i \neq 0$) действительные числа. Существенно, что симметричная часть тензора диэлектрической проницаемости всегда приводится к диагональному виду, а вектор гирации имеет коллинеарные действительную и мнимую части.

В [7] проведена полная классификация нераспадающихся кривых 4-го порядка. Показано, что они могут содержать определенные наборы особых точек из возможных 13 видов точек. Всего имеется 99 типов кривых, которые можно получить путем последовательных бифуркаций из кривых наивысшей степени.

Так как в рассматриваемой оптической задаче имеют место только 5 видов особых точек, то число типов кривых значительно уменьшается. Перечислим здесь бифуркации, приводящие к понижению степени негрубости кривой на единицу для имеющегося набора особых точек:

- изолированная точка может превращаться в овал или исчезать;
- узел может распадаться на две ветви;
- точка возврата может превращаться в узел или распадаться на изолированную точку и одну ветвь;
- точка касания может превращаться в точку возврата или распадаться на два связанных узла;
- изолированная точка касания может превращаться в точку возврата или распадаться на две изолированные точки.

Конус, содержащий одновременно точку касания и узел $x^4+x^2z^2-y^2z^2=0$ (реализуется в орторомбических кристаллах при $s_{xx}^2=s_{zz}^2=-g_z^2$), является единственным и соответствующая ему кривая имеет наибольшую 4-ю степень негрубости, согласно терминологии работы [7]. Следует также выделить конус, содержащий одну точку касания $z^2y^2 = x^4 - y^4$ (реализуется в моноклинных кристаллах при $g_x^2=-s_{xz}^2$), соответствующая ему кривая имеет 3-ю степень негрубости. Рассмотрение всех возможных последовательных бифуркаций таких кривых при изменении коэффициентов уравнения (4) дает 12 типов топологически различных кривых, а, следовательно, и сингулярных конусов. На рис.1 изображены возможные стереографические проекции линии пересечения конуса с единичной сферой $x^2+y^2+z^2=1$ для всех типов. В обозначениях перечисляются все особые точки и их количество, волна над символом означает открытый характер кривой, A_0 – означает овал без особых точек.

Непосредственной проверкой можно убедиться, что все типы имеют место (на рис.1 приведены расчетные кривые при конкретных значениях компонент обратного тензора диэлектрической проницаемости). Анализ показывает, что в кристаллах средних сингоний может реализоваться только тип A_0. В орторомбических кристаллах могут иметь место 9 типов: $\tilde{A}_1\tilde{A}_3$; $\tilde{A}_3$; $3\tilde{A}_1$; A_3; $2\tilde{A}_1$; $2A_1$; A_1; $2A_0$; A_0. В моноклинных и триклинных кристаллах при определенных условиях могут иметь место 8 типов конусов сингулярных оптических осей: $\tilde{A}_3$; A_2; $2\tilde{A}_1$; $A_0A_1^*$; A_1; $\tilde{A}_1$; $2A_0$; A_0.

Во всех рассмотренных выше случаях симметричная часть тензора диэлектрической проницаемости всегда приводится к диагональному виду, и в результате имеем конусы сингулярных линейных осей (с особенностями и без них). Если симметричная часть тензора не приводится к диагональному виду с действительными отношениями главных значений остается возможность только существования сингулярной плоскости в сочетании с изолированными осями, количество которых может быть от нуля до трех.

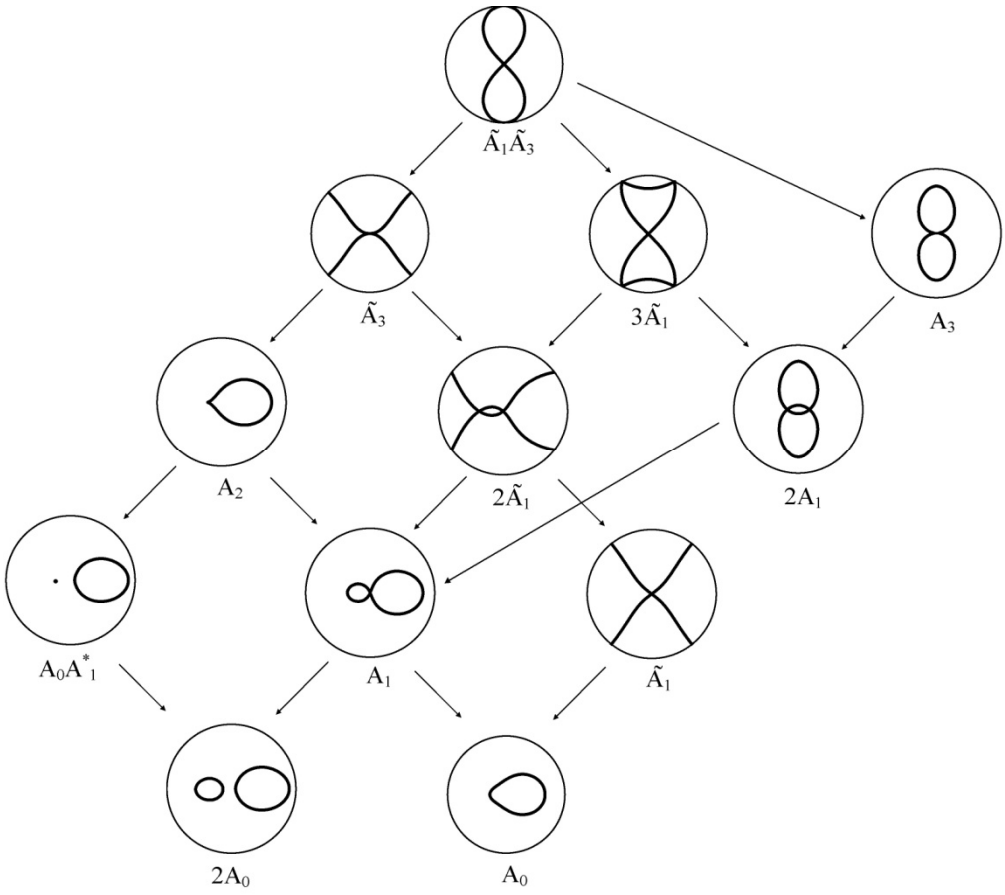


Рис.1. Возможные конфигурации сингулярных конусов в магнитоупорядоченных кристаллах

Полученные результаты показывают, что в магнитоупорядоченных кристаллах при определенных условиях могут иметь место 12 типов невырожденных конусов сингулярных оптических осей. Эти типы топологически различны, т.е. никакими непрерывными однозначными отображениями их нельзя преобразовать друг в друга. Если симметричная часть тензора не приводится к диагональному виду с действительными отношениями главных значений и/или вектор гирации имеет неколлинеарные действительную и мнимую части, возможно только существование плоскости сингулярных оптических осей в сочетании с изолированными осями, количество которых может быть от нуля до трех.

[1] С.С.Гиргель. Опт. и спектр. **53,** 361 (1982).
[2] С.С.Гиргель. Опт. и спектр. **57,** 643 (1984).
[3] В.С.Меркулов. Письма в ЖЭТФ **95**, 383 (2011).
[4] В.С.Меркулов. Труды Международной конференции "Актуальные проблемы физики твердого тела", Минск, 2011, т.2, стр. 37.
[5] Ф.И. Федоров. Теория гиротропии. Минск: Наука и техника. 1976. 456 с.
[6] В.И.Арнольд, А.Н.Варченко, С.М.Гуссейн-Заде. Особенности дифференцируемых отображений. М.: Наука. 1982. 304 с.
[7] Д.А.Гудков, Г.А.Уткин, М.Л.Тай. Матем. сб., **69**. № 2, 222 (1966).

КРИТИЧЕСКИЕ И ТРОЙНЫЕ ТОЧКИ ПРИ СПИН-ПЕРЕОРИЕНТАЦИОННЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

Меркулов В.С.

ГО «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»
220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 19

В магнитоупорядоченных кристаллах в зависимости от температуры, магнитного поля, механического напряжения или состава могут иметь место спин-переориентационные фазовые переходы. Как правило, переориентация между низкотемпературной $\mathbf{F_1}$ и высокотемпературной $\mathbf{F_2}$ фазами может осуществляться как фазовый переход 1-го рода, так и путем двух последовательных фазовых переходов 2-го рода с образованием промежуточной наклонной фазы $\mathbf{F_3}$. Возникает вопрос, при каких условиях могут возникать тройные точки, когда сосуществуют все три фазы, или критические точки аналогичные таковой в системе пар-жидкость.

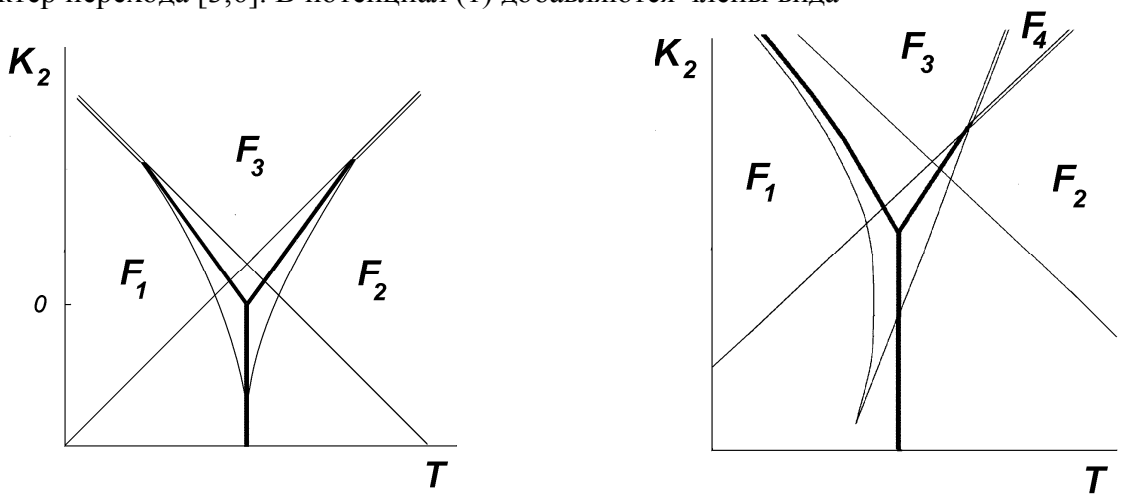
Для орторомбического магнетика зависимость неравновесного термодинамического потенциала от параметра порядка - угла θ ориентации спиновой системы (суммарного магнитного момента или вектора антиферромагнетизма, в зависимости от рассматриваемой системы в окрестности переориентации) можно представить в следующем виде

$$F(\theta) = (^1/_2)\, K_1 \cos 2\theta + (^1/_4)\, K_2 \cos 4\theta + (^1/_6)\, K_3 \cos 6\theta + (^1/_8)\, K_4 \cos 8\theta + \ldots \qquad (1)$$

где первая константа анизотропии изменяет знак в области переориентации $K_1 = k(T-T_0)$.

Как показывает анализ потенциала (1), основным условием появления тройной точки является $K_4<0$ (рис.1a), а при $K_4>0$ возникает критическая точка на линии фазовых переходов 1-го рода между двумя угловыми фазами. Если в силу симметрии задачи $K_3=0$, то указанные тройная и критическая точки находятся точно в середине интервала переориентации.

Ромбоэдрические кристаллы рассматриваются, как правило, в приближении одноосных. Однако, учет инвариантов анизотропных в базисной плоскости может существенно влиять на характер перехода [3,6]. В потенциал (1) добавляются члены вида



a b

Рис.1. Диаграмма орторомбического (a) и ромбоэдрического (b) магнетиков. a - $K_3=0$, $K_4>0$; b - $\tilde{K}_2\neq 0$, $\tilde{K}_3>0$, $K_3=K_4=0$. Здесь и на следующих рисунках толстые линии соответствуют фазовым переходам 1-го рода, двойные – 2-го рода, тонкие – границам устойчивости.

$$\Delta F_R(\theta,\varphi) = \tilde{K}_2 \sin^3\theta\cos\theta\sin 3\varphi + \tilde{K}_3 \sin^6\theta\sin^2 3\varphi + \ldots \qquad (2)$$

где φ - угол ориентации параметра порядка в базисной плоскости.

В ромбоэдрическом магнетике в модели 4-го порядка фаза $\mathbf{F_2}$ становится неустойчивой, и может происходить только фазовый переход 1-го рода между фазами $\mathbf{F_1}$ и $\mathbf{F_3}$. Несмотря на то, что группа симметрии наклонной моноклинной фазы $\mathbf{F_3}$ является подгруппой группы ромбоэдрической фазы $\mathbf{F_1}$, переходы между ними могут осуществляться только как фазовый переход 1-го рода. Это связано с тем, что член с $\tilde{K}_2$ имеет кубическую зависимость от θ при $\theta<<1$, и тем самым не выполняются условия существования фазового перехода 2-го рода [2]. В этом заключается основное отличие спиновой переориентации в ромбоэдрических магнетиках от таковой в гексагональных, тетрагональных и орторомбических, где могут иметь место ориентационные переходы, как 1-го, так и 2-го рода [1].

При $\tilde{K}_3>0$ появляются области устойчивости всех фаз и добавляется наклонная триклинная фаза $\mathbf{F_4}$ (рис.1b), возникают тройные точки $\mathbf{F_1}$-$\mathbf{F_2}$-$\mathbf{F_3}$ и $\mathbf{F_2}$-$\mathbf{F_3}$-$\mathbf{F_4}$. Учет других членов 6-го порядка может проводить к образованию других разновидностей тройных точек и возникновению четырехфазной точки [6].

Среди ромбоэдрических магнетиков наиболее изученным, как экспериментально, так и теоретически является гематит α-Fe_2O_3, имеющий симметрию в парамагнитной фазе $\boldsymbol{D}_{3d}$. Для гематита $\tilde{K}_3>0$, и все фазовые траектории при постоянном K_2, проходящие через области фаз $\mathbf{F_1}$ и $\mathbf{F_3}$ с возрастанием температуры обязательно попадают в область фазы $\mathbf{F_2}$ (см. рис. 1b). Другими словами, происходит изменение направления легкой оси в базисной плоскости. Качественно это связано с тем, что член с $\tilde{K}_2$ стремится к нулю при $\theta\to\pi/2$, и основное значение начинает играть член с $\tilde{K}_3$. Обнаруженное изменение знака анизотропии в базисной плоскости гематита [4] находится в согласии с такой моделью.

В гематите имеет место индуцированный магнитным полем спин-флоп переход из антиферромагнитного в слабоферромагнитное состояние. При наложении магнитного поля в базисной плоскости переориентация происходит фазовый переход 1-го рода в некоторой окрестности температуры Морина $T_м$=260 К, причем вектор антиферромагнетизма остается в плоскости, перпендикулярной внешнему магнитному полю, и в слабоферромагнитном состоянии ложится в базисную плоскость [5]. Для учета влияния внешнего магнитного поля в потенциал (1) добавится член

$$\Delta F_H(\theta,\varphi) = m_o H \sin\theta\sin(\varphi - \alpha) \qquad (3)$$

где m_o – слабоферромагнитный момент, α - угол ориентации магнитного поля.

Результаты анализа показывают, что при ориентации магнитного поля вдоль оси x, совпадающей с осью второго порядка фазовая диаграмма в плоскости (T, H_x) должна иметь критическую точку $T_{кр}$. Фазовая диаграмма в плоскости (H_x, H_y) при различных температурах ниже $T_м$ имеет тройные точки, показанные на рис.2. Строго говоря, имеем линии критических и тройных точек в пространстве (T, H_x, H_y). Ввиду тригональной симметрии диаграмм изображена только часть каждой из них. Знаками «+» или «–» помечены сектора, в которых стабильно состояние с таким же знаком z-проекции вектора антиферромагнетизма (здесь $\tilde{K}_2<0$). Внешней части диаграммы соответствует слабоферромагнитное состояние. Факт однодоменизации гематита по вектору антиферромагнетизма при охлаждении в магнитном поле определенной ориентации находится в согласии с приведенной диаграммой, а именно, в антиферромагнитном состоянии установится такой же знак z-проекции, как и в слабоферромагнитиом состоянии.

Всестороннее сжатие и давление вдоль тригональной оси не изменяют характер

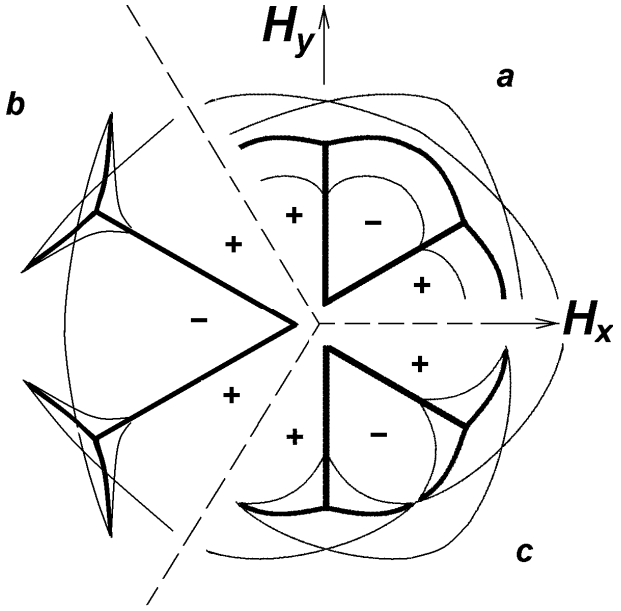


Рис.3. Фазовая (H_x,H_y)-диаграмма гематита при температурах: a - $T_{кр} < T < T_м$; b - $T < T_{кр}$; c - $T = T_{кр}$

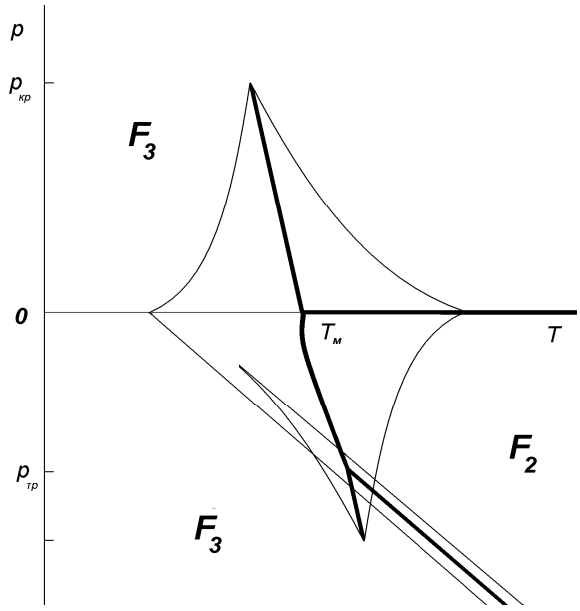


Рис. 4. Фазовая (T, p)-диаграмма гематита при одноосном напряжении вдоль оси второго порядка.

фазовых переходов и симметрию фаз гематита. Одноосное же механическое напряжение в базисной плоскости, понижает симметрию гематита и может существенно изменить характер перехода. Более того, одноосное напряжение в базисной плоскости может создавать добавки в потенциал такие же по виду, как и произвольное напряжение. Ограничимся рассмотрением случая, когда одноосное напряжение направлено вдоль оси x.

В потенциал гематита при наложении напряжения добавятся члены следующего вида:

$$\Delta F_p = - U_0 p \sin^2\theta - U_1 p \sin\theta \cos\theta \sin\varphi - U_2 p \sin^2\theta \cos 2\varphi \qquad (4)$$

где U_0, U_1, U_2 – константы магнитострикции, p - напряжение (сжатию соответствует $p<0$, если напряжение направлено вдоль оси y, то изменятся только знаки при U_1 и U_2).

На рис.4 приведен возможный вид фазовой (T, p)-диаграммы при одноосном напряжении вдоль оси второго порядка для гематита. На диаграмме имеются критические точки и тройные точки. Критическое напряжение $p_{кр} \sim 10^8$Па является легко достижимым одноосным напряжением. Из диаграммы следуют ферроэластические свойства гематита выше $T_м$. При прохождении p через нуль происходит переход 1-го рода между фазами $\mathbf{F_2}$ и $\mathbf{F_3}$ (поэтому ось температур выше $T_м$ выделена). Границы устойчивости, полученные при учете тригональной анизотропии, сливаются в масштабе рисунка. При этом переходе скачком изменяется угол φ, магнитострикционные деформации также испытывают соответствующий скачок. Отметим, что при повышении сжимающих напряжений обязательно должен происходить еще один переход между фазами $\mathbf{F_2}$ и $\mathbf{F_3}$.

[1] Белов К.П., Звездин А.К., Кадомцева А.М., Левитин Р.З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1979, 320 с.
[2] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, часть 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
[3] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.
[4] Патрин Г.С., Волков Н.В., Еремин Е.В. Письма в ЖЭТФ 1996. Т. 63. № 12. С. 694-697.
[5] Morrish A.H. Canted antiferromagnetism: hematite. Nature. 1994. 192 с.
[6] Меркулов В.С. ФММ 2011. Т.111, №2, с. 121.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО СПИНОВЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ Re-Tb

Бондарев А.В., Ожерельев В.В., Батаронов И.Л., Бармин Ю.В.

Воронежский государственный технический университет
394026 Россия, г. Воронеж, Московский просп. 14

Аморфные сплавы (АС) на основе редкоземельных металлов (РЗМ) вызывают значительный научный интерес благодаря своим уникальным магнитным свойствам [1]. В частности, АС системы Re-Tb в широком диапазоне концентраций обладают свойствами спинового стекла [2].

Методом молекулярной динамики построены компьютерные модели атомной структуры АС Re_{100-x}-Tb_x (x = 5, 10, 13, 20, 59, 91 ат. %), а также чистого аморфного тербия [3]. Межатомное взаимодействие описывалось модельным полиномиальным потенциалом [4]. Функции радиального распределения атомов и параметры топологического ближнего порядка, рассчитанные для моделей, находятся в хорошем согласии с результатами рентгенодифракционного эксперимента [5]. Количество атомов в каждой модели составляло 100 000.

Методом Монте-Карло в рамках модели Гейзенберга были исследованы магнитные свойства построенных моделей. В работе использован модельный гамильтониан [6]:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij}\left(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j\right) - D\sum_i \left(\vec{n}_i \cdot \vec{S}_i\right)^2, \qquad (1)$$

где J_{ij} – интеграл обменного взаимодействия между спинами с номерами i и j; D – константа анизотропии; $\vec{S}_i$ – единичный вектор, определяющий направление магнитного момента i-го атома; $\vec{n}_i$ – единичный вектор, определяющий направление оси локальной анизотропии. Направления осей локальной анизотропии в каждом узле выбраны случайным образом.

Зависимость обменного интеграла от межатомного расстояния r была выбрана в виде убывающей линейной функции:

$$J(r) = \begin{cases} J_0 \dfrac{r_{\min} - r}{r_{\min} - r_1}, & r \le r_{\min} \\ 0, & r > r_{\min} \end{cases}, \qquad (2)$$

где $J_0 = 19,26$ К – среднее значение обменного интеграла, подобранное таким образом, чтобы температуры магнитного фазового перехода T_f были близки к экспериментальным значениям T_f для аморфных сплавов Re-Tb; r_1 – положение первого пика на парциальной парной функции радиального распределения $g_{Tb\text{-}Tb}(r)$; r_{min} – положение первого минимума функции $g_{Tb\text{-}Tb}(r)$. Поскольку распределение межатомных расстояний в первой координационной сфере аморфного металла близко к нормальному, то и распределение обменных интегралов $J_{ij}(r)$ также имеет вид, близкий к нормальному.

Значение константы анизотропии D изменялось в широких пределах ($D/J_0 = 0 - 20$).

Проводилось охлаждение моделей из парамагнитного состояния в интервале температур $T = 100 - 1$ К с шагами $\Delta T = 5$ и 2 К. В процессе охлаждения осуществлялся контроль потенциальной энергии системы (1), спонтанной намагниченности и магнитной восприимчивости. Переход системы в магнитоупорядоченную фазу регистрировался при наличии пика на температурной зависимости магнитной восприимчивости.

С увеличением концентрации атомов РЗМ в сплаве константа случайной анизотропии также увеличивается. Зависимость константы анизотропии от концентрации атомов тербия была выбрана :

$$D/J_0 = 14 \cdot x/100, \tag{3}$$

где x – концентрация атомов Tb, %. При $x = 100$ ат. % эта формула дает $D/J_0 = 14$.

Для моделей чистого аморфного тербия и АС Re-Tb рассчитывались спиновые корреляционные функции, характеризующие степень корреляции спинов, находящихся на расстоянии r друг от друга:

$$G(r) = \left\langle \vec{S}(r) \cdot \vec{S}(0) \right\rangle, \tag{4}$$

где усреднение проводится как по времени в течение 10^3 МК-шагов/спин, так и по расположению магнитных атомов.

На рис. 1 приведены спиновые корреляционные функции для чистого аморфного тербия, рассчитанные при различных значениях величины D/J_0 (0, 2, 4 и 14) и температуре $T = 1$ К. Значение $D/J_0 = 0$ соответствует ферромагнитному состоянию, $D/J_0 = 2$ и 4 – асперомагнитному и $D/J_0 = 14$ – состоянию спинового стекла [7].

При всех значениях D/J_0 функции $G(r)$ экспоненциально убывают с расстоянием, что характерно для спиновых стекол с большой случайной анизотропией:

$$G(r) = G_0 + A e^{-\frac{r - r_0}{\xi}}, \tag{5}$$

где G_0, A, r_0 – константы; ξ – длина корреляции (характерное расстояние, на котором имеет место корреляция направлений спинов).

С увеличением значений D/J_0 увеличивается степень разупорядоченности магнитной структуры, что приводит к понижению значений функции $G(r)$ и уменьшению длины корреляции.

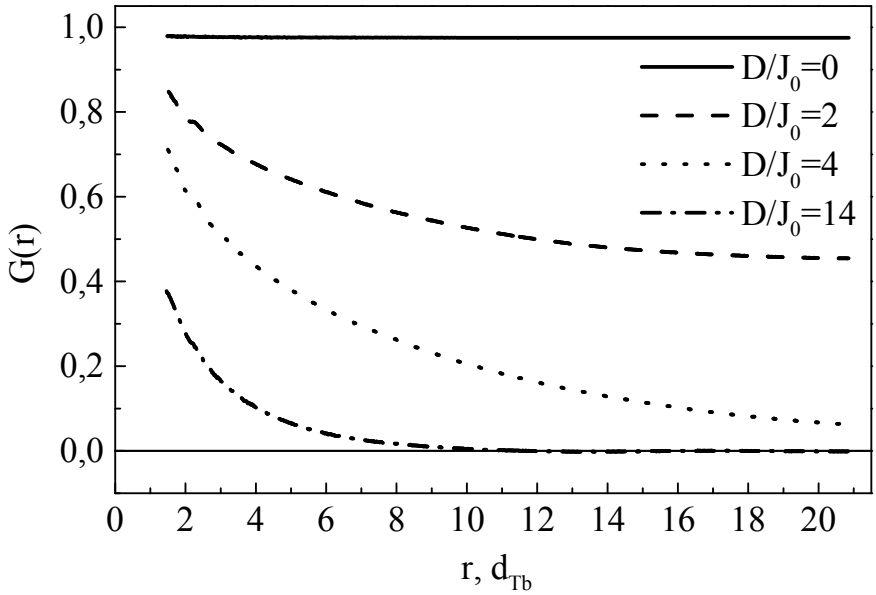


Рисунок 1 – Спиновые корреляционные функции для аморфного Tb при различных значениях отношения D/J_0

Исследована зависимость длины корреляции ξ, рассчитанной из аппроксимации функции $G(r)$ уравнением (5), от величины D/J_0 для аморфного тербия при T = 1 К. При $D/J_0 > 4$ эта зависимость является экспоненциально убывающей. В состоянии спинового стекла (при $D/J_0 > 8$) корреляции в расположении магнитных моментов атомов Tb распространяются всего на 2–3 межатомных расстояния.

Во всех моделях АС $Re_{100-x}Tb_x$ при $x > 10$ ат. % при понижении температуры наблюдается переход из парамагнитного состояния в состояние спинового стекла. Сплавы с содержанием тербия x = 5 и 10 ат. % при всех температурах вплоть до $T = 1$ K остаются в парамагнитной фазе [8]. На рис.2 приведены спиновые корреляционные функции для АС $Re_{100-x}Tb_x$ (x = 10, 13, 20, 59, 91). При $x > 10$ ат. % они имеют вид, аналогичный функциям $G(r)$ для чистого аморфного Tb, и также экспоненциально убывают с расстоянием. В парамагнитном состоянии (при x = 5 и 10 ат. % Tb) спиновые корреляционные функции осциллируют вокруг нуля при всех значениях *r*. Длина корреляции ξ линейно возрастает с увеличением концентрации атомов тербия.

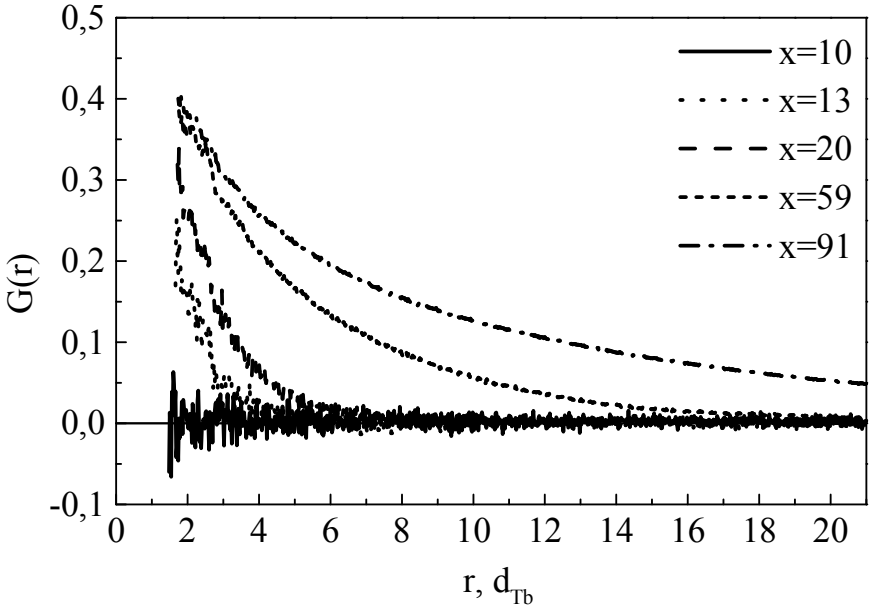


Рисунок 2 – Спиновые корреляционные функции для АС $Re_{100-x}Tb_x$

[1] А.С. Андреенко, С.А. Никитин. УФН **167**, 605 (1997).

[2] Ю.В. Бармин, С.Ю. Балалаев, А.В. Бондарев, И.Л. Батаронов, В.В. Ожерельев. Изв. РАН. Сер. физ. **70**, 1145 (2006).

[3] И.Л. Батаронов, А.В. Бондарев, Д.В. Уразов, Ю.В. Бармин. Изв. РАН. Сер. физ. **69**, 1162, (2005).

[4] И.Л. Батаронов, А.В. Бондарев, Ю.В Бармин. Изв. РАН. Сер. физ. **64**, 1666 (2000).

[5] А.В. Бондарев, И.Л. Батаронов, Ю.В. Бармин. Вестник ВГТУ. Сер. Материаловедение **1.15**, 39 (2004).

[6] R. Harris, M. Plischke, M.J. Zuckermann. Phys. Rev. Lett. **31**, 160 (1973).

[7] А.В. Бондарев, В.В. Ожерельев, И.Л. Батаронов, Ю.В. Бармин. Изв. РАН. Сер. физ. **75**, 1436 (2011).

[8] A.V. Bondarev, I.L. Bataronov, V.V. Ozherelyev, Yu.V. Barmin. J. Phys.: Conf. Ser. **98**, 042022 (2008).

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ Hf-W

Бочаров А.И., Ожерельев В.В., Бондарев А.В., Бармин Ю.В.

Воронежский государственный технический университет
394026 Россия, г. Воронеж, Московский просп. 14

Для понимания уникальных физико-химических свойств [1] аморфных сплавов (АС) переходных металлов необходимо исследование их атомной структуры. Однако в данной области исследований существует ряд нерешенных вопросов. В частности, недостаточно изучена зависимость параметров ближнего порядка АС при изменении концентрации компонентов в широком диапазоне. В данной работе методом молекулярно-динамического моделирования исследована зависимость атомной структуры аморфных сплавов системы Hf-W от концентрации составляющих элементов.

Моделирование атомной структуры АС системы Hf-W проводилось методом молекулярной динамики [2]. В качестве начальной конфигурации было выбрано случайное расположение 10000 атомов внутри основного куба с периодическими граничными условиями. Для численного интегрирования уравнений движения использовался алгоритм Верле в скоростной форме. Шаг интегрирования был выбран равным $2 \cdot 10^{-15}$ с, релаксация проводилась в течение 5000 временных шагов при постоянной температуре 300 К с корректировкой скоростей на каждом шаге.

Для описания межатомного взаимодействия в системе Hf-W был использован модельный полиномиальный потенциал [3]:

$$U(r) = \begin{cases} C_1 (r - r_k)^4 + C_2 (r - r_k)^3 + C_3 (r - r_k)^2, & r \le r_k \\ 0, & r > r_k \end{cases}, \quad (1)$$

где r_k – радиус обрезания потенциала, выбранный приблизительно равным расстоянию до первого минимума на РФР. Коэффициенты C_1, C_2, C_3 находили, решая систему линейных уравнений

$$\begin{cases} \varphi(a) = -A \cdot E_a \\ \varphi'(a) = 0 \\ \varphi''(a) = \dfrac{18 K v_a}{a^2} \end{cases}, \quad (2)$$

где $\varphi(r)$ – потенциальная энергия кристалла, рассчитанная на один атом как сумма парных потенциалов, определяемых по формуле (1), a – равновесное межатомное расстояние, E_a – энергия атомизации, A – коэффициент порядка единицы, K – модуль объемного сжатия, v_a – атомный объем.

Введение коэффициента A обусловлено тем, что потенциальная энергия атома в аморфном сплаве отличается от таковой в кристалле. Значение A было выбрано таким образом, чтобы достигалось наилучшее согласие между модельной и экспериментальной РФР.

На рис. 1 представлены приведенные функции распределения $G(r)$, рассчитанные для моделей АС Hf-W, в сравнении с аналогичными функциями, полученными из рентгенодифракционного эксперимента [4]. Видно, что наблюдается хорошее согласие между модельной и экспериментальной РФР.

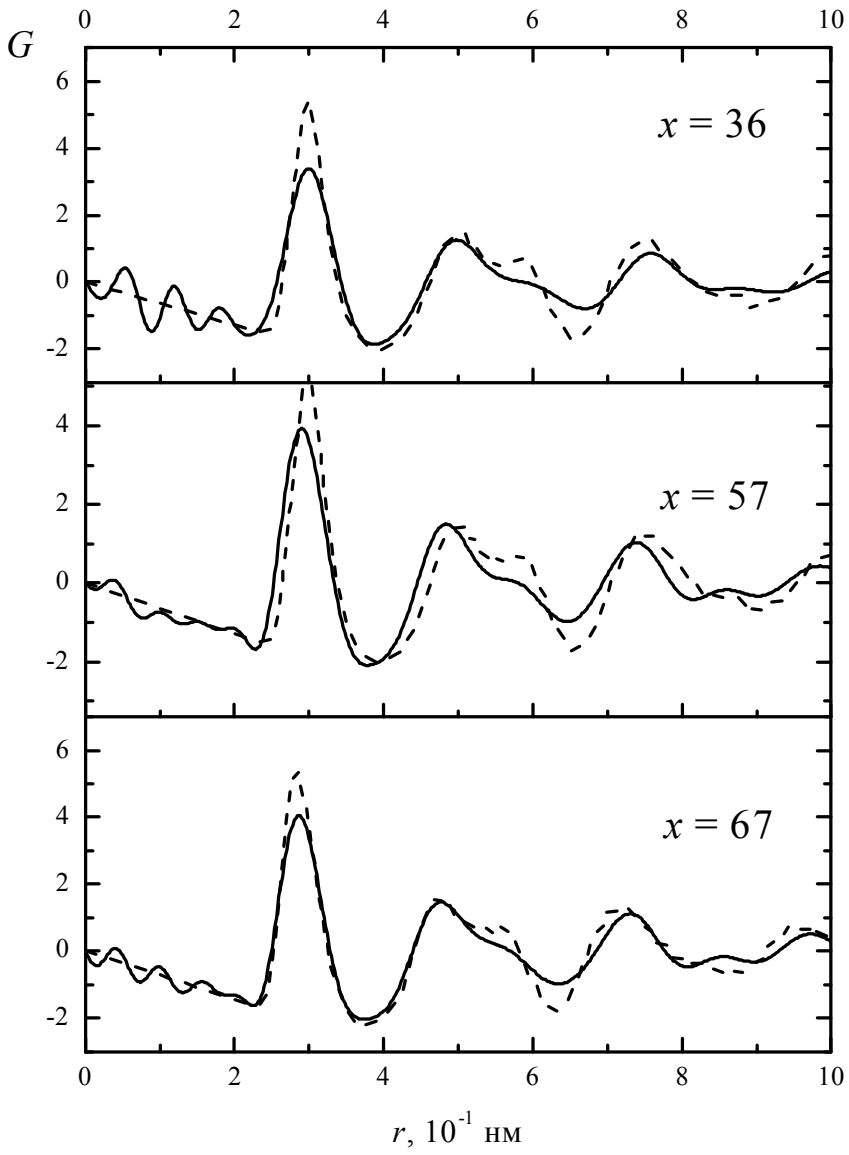


Рисунок 1 – Приведенные функции распределения $G(r)$ АС $Hf_{100-x}W_x$. Сплошная линия – эксперимент, пунктирная – модель.

Параметры топологического ближнего порядка, рассчитанные из радиальной функции распределения, приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что значения межатомных расстояний R_1 хорошо соответствуют сумме атомных радиусов гафния (1,59 Å) и вольфрама (1,39 Å).

Таблица 1 – Параметры топологического ближнего порядка АС $Hf_{100-x}W_x$

x, ат. %	R_1, Å	R_2, Å	R_3, Å	R_4, Å	$\sigma(r_1)$, Å	Z_1, ат.
36	3,01	4,98	6,04	7,58	0,118	13,28
57	2,90	4,84	5,78	7,4	0,125	13,25
67	2,86	4,76	5,64	7,34	0,111	12,95

Приведенные функции распределения $G(r)$ типичны для аморфных сплавов типа металл–металл: высокий и узкий первый пик, второй пик имеет сложную форму с двумя различимыми максимумами.

Координационное число первой сферы не зависит от состава сплава, и его среднее значение равно $\overline{Z} = 13{,}16$. Несмотря на различную концентрацию элементов, отношение $\overline{R_i/R_1}$ остается постоянным: $\overline{R_2/R_1} = 1{,}66$, $\overline{R_3/R_1} = 1{,}99$, $\overline{R_4/R_1} = 2{,}54$. Таким образом, топологический ближний порядок в АС Hf-W в исследованном диапазоне составов остается постоянным.

Угловая корреляционная функция (УКФ) $g(\omega)$, рассчитанная для модели АС $Hf_{33}W_{67}$ и представляющая собой функцию распределения углов между радиусами, проведенными из текущего атома к ближайшим соседям [5], приведена на рис. 2.

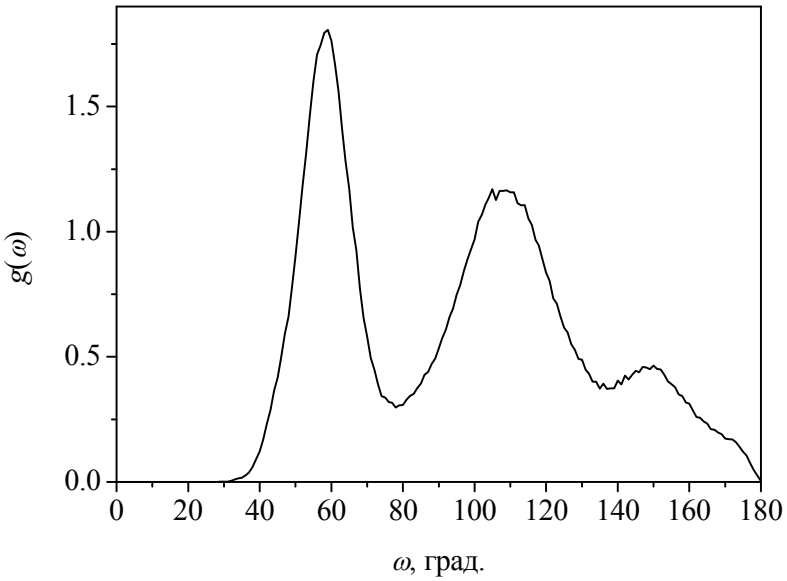


Рисунок 2 – Угловая корреляционная функция модели АС $Hf_{33}W_{67}$

Первый максимум УКФ, приходящийся на угол ~60°, соответствует правильным треугольникам, образующим грани тетраэдров. Второй пик приходится на 107–109° – угол между ребрами тетраэдров, имеющих общую грань. Третий небольшой по высоте пик приходится на угол 150°, который может являться комбинацией углов 60° и 90°, где угол 60° соответствует тетраэдрам, а угол 90° присутствует в таких многогранниках, как октаэдр, тригональная призма и т.д. Можно сделать вывод о том, что структура АС системы Hf-W характеризуется политетраэдрическим ближним порядком.

[1] S. Steeb, P. Lamparter. J. Non-Cryst. Solids. **156-158**, 24 (1993).

[2] Д.В. Хеерман Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. Наука, М. (1990). 176 с.

[3] И.Л. Батаронов, А.В. Бондарев, Ю.В. Бармин. Изв. РАН. Сер. физ. **64**, 1666 (2000).

[4] В.В. Ожерельев, А.И. Бочаров, А.В. Бондарев, Ю.В. Бармин. Альтернативная энергетика и экология **7**, 55 (2011).

[5] В.А. Полухин, Н.А. Ватолин. Моделирование аморфных металлов. Наука, М. (1985). 288 с.

ПОЛЕВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОГО РЕЗОНАНСА

Лалетин В.М.

ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси»,
210023 РБ, г. Витебск, пр. Людникова, 13, e-mail: laletin57@rambler.ru

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект заключается в возникновении поляризации под действием магнитного поля и, наоборот, намагниченности под действием электрического поля. В композиционных материалах МЭ эффект связан с механическим взаимодействием подсистем, поэтому в области электромеханического резонанса наблюдается значительное увеличение МЭ сигнала [1,2]. Понятие резонансного МЭ эффекта носит несколько условный характер из-за наличия ΔE-эффекта в магнитном материале. Вследствие этого, каждому значению подмагничивающего поля соответствует своя резонансная частота. Обычно, измерения резонансного МЭ коэффициента по напряжению проводятся при величине подмагничивающего поля, соответствующего максимальным пьезомагнитным коэффициентам, или при непрерывной настройке на резонансную частоту. Целью данной работы явилось исследование полевой зависимости МЭ эффекта, полученной при различных частотах в области электромеханического резонанса.

Для проведения исследований использовался объемный композиционный материал, состоящий из смеси 50 масс.% порошка ЦТС23-1 (цирконат-титанат свинца) и 50 масс.% порошка модифицированного феррита никеля $NiFe_{1,9}Co_{0,02}O_4$. Образцы формовали при статическом давлении 100 МПа и спекали в тиглях со свинец содержащей засыпкой в течение двух часов при температуре 1220^{o}C. Скорость охлаждения не превышала 50 градусов в час. Поляризацию образцов осуществляли при температуре 80^{o}C в течение двух часов в электрическом поле 4 кВ/мм, возрастающем при охлаждении до 5 кВ/мм. Образцы имели прямоугольную форму длиной 20 мм, шириной 4 мм и толщиной 0,65 мм.

Для исследования резонансного МЭ эффекта использовался метод, основанный на регистрации переменного напряжения, возникающего на электродах образца при наложении на него переменного и постоянного магнитных полей. В эксперименте исследовался поперечный МЭ эффект, при котором переменное и постоянное магнитные поля располагались перпендикулярно вектору поляризации, при этом длина образца совпадала с направлениями магнитных полей.

МЭ коэффициент по напряжению рассчитывался по формуле

$\alpha_E = u/(h \cdot t)$,

где u – напряжение, возникающее на электродах образца, h – напряженность переменного магнитного поля, t – толщина образца.

На рис. 1-2 представлены результаты исследований влияния частоты измерения на полевую зависимость МЭ эффекта в области электромеханического резонанса. Хорошо видно, как изменение частоты приводит к качественному изменению поведения кривой. Рассмотрим подробно полученные результаты.

На рис. 1а) полевая зависимость МЭ коэффициента по напряжению получена в режиме непрерывной настройки на резонансную частоту. Она имеет типичный вид, свойственный композиционным материалам феррит-пьезоэлектрик. На рис. 1б) полевая зависимость МЭ коэффициента по напряжению получена на частоте 121,23 кГц. Она соответствует подмагничивающему полю 22,5 кА/м. При этом значении поля достигаются

максимальные значения пьезомагнитных коэффициентов и низкочастотного МЭ эффекта. Полевая зависимость имеет не типичный вид и напоминает обычную полевую зависимость МЭ эффекта, сжатую к вертикальной оси, проходящей через максимум МЭ сигнала.

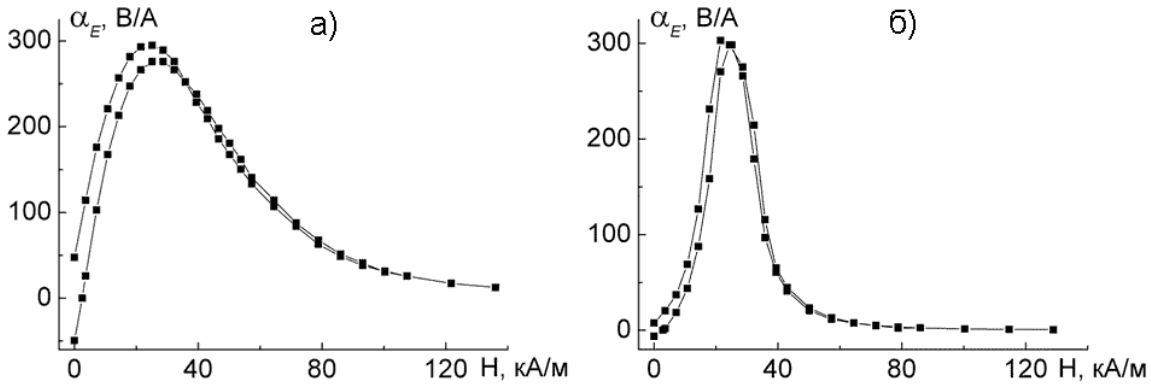


Рис. 1. Полевая зависимость МЭ коэффициента по напряжению, полученная а) в режиме непрерывной настройки на резонансную частоту б) на частоте 121,23 кГц.

На рис. 2а) полевая зависимость МЭ коэффициента по напряжению получена на частоте 121,33 кГц. Наблюдаются два четко выраженных максимума МЭ сигнала. Полевая зависимость имеет аномальное поведение. Известные МЭ композиционные материалы демонстрируют только один максимум. На рис. 2б) полевая зависимость МЭ коэффициента по напряжению получена на частоте 121,63 кГц. Полевая зависимость имеет нетипичный вид, характеризующийся одним четко выраженным максимумом и предшествующим ему плато.

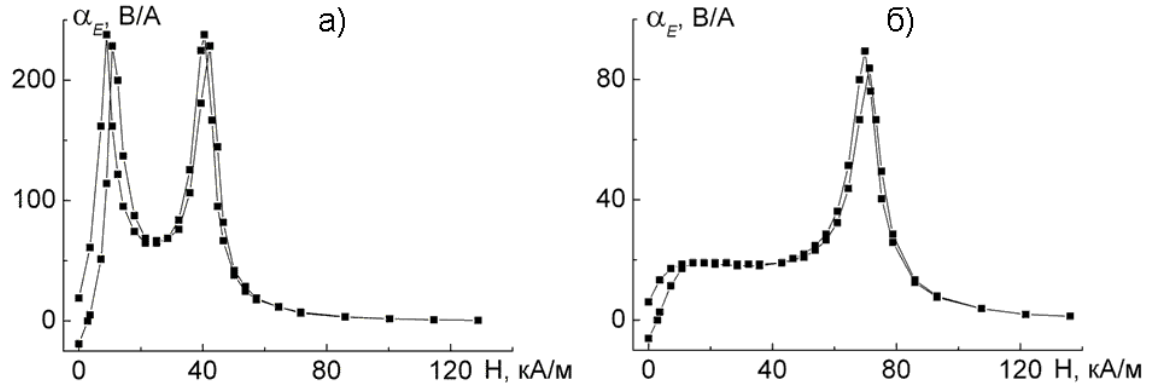


Рис. 2. Полевая зависимость МЭ коэффициента по напряжению, полученная а) на частоте 121,33 кГц, б) частоте 121,63 кГц.

Прежде чем анализировать полученные результаты, рассмотрим влияние магнитного поля на резонансную частоту образца (рис. 3). Как видно из рисунка, в полях до 48 кА/м величина резонансной частоты меньше резонансной частоты остаточной намагниченности образца при нулевом магнитном поле. Это область отрицательного ΔE-эффекта. В магнитных полях свыше 48 кА/м с увеличением магнитного поля резонансная частота растет и выходит на насыщение при магнитном поле, равном 140 кА/м. Это область положительного ΔE-эффекта.

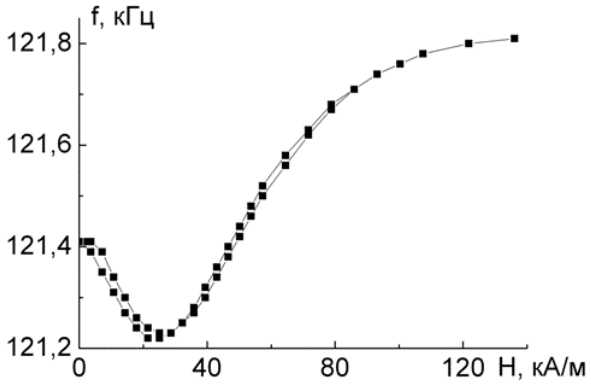


Рис. 3. Полевая зависимость резонансной частоты.

Рассмотрим полевую зависимость МЭ коэффициента по напряжению, полученную на частоте 121,33 кГц (рис. 2а). На рис. 3 этой частоте соответствуют два значения магнитного поля, равные примерно 10 кА/м и 41 кА/м, и именно при этих значениях магнитного поля наблюдаются максимумы на полевой зависимости МЭ коэффициента по напряжению. Следовательно, можно утверждать, что аномальное поведение полевой зависимости МЭ сигнала в области электромеханического резонанса на частоте 121,33 кГц является следствием наличия отрицательного ΔE-эффекта.

Полевая зависимость МЭ коэффициента по напряжению, полученная на частоте 121,63 кГц, имеет максимум в магнитном поле, равном примерно 70 кА/м (рис. 2б). При этом значении магнитного поля на рис. 3 резонансная частота равна примерно также 121,63 кГц. Так как значения резонансных частот полученных на двух разных графиках совпадают, то можно утверждать, что существование максимума на полевой зависимости МЭ сигнала является следствием ΔE-эффекта. Наличие плато в области магнитного поля от 10 кА/м до 43 кА/м, по-видимому, объясняется наложением ряда эффектов: зависимостью пьезомагнитных коэффициентов, ΔE-эффекта, МЭ резонанса от магнитного поля.

Необходимо отметить, что объектом исследования являлся образец с высокой добротностью Q = 2000. Эта особенность позволяет объяснить полевую зависимость МЭ эффекта, полученную на частоте 121,23 кГц (рис. 1б). Эта частота соответствует минимуму на полевой зависимости резонансной частоты и значению магнитного поля 24 кА/м, соответствующему максимальным пьезомагнитным коэффициентам. Любые отклонения в обе стороны сопровождаются уменьшением сигнала.

В области электромеханического резонанса наблюдается влияние частоты измерения на полевую зависимость МЭ коэффициента по напряжению. Указанное явление происходит вследствие наличия ΔE-эффекта в магнитной фазе композита. Область отрицательного ΔE-эффекта создает условия для аномального поведения полевой зависимости МЭ коэффициента по напряжению, сопровождающиеся возникновением двух максимумов на кривой зависимости.

[1] M.I. Bichurin, D.A. Filippov, V.M. Petrov, G. Srinivasan, V.M. Laletin, N.N. Paddubnaya. Physical Review B. **68,**.132408 (2003).
[2] Д.А. Филиппов, М.И. Бичурин, В.М. Петров, В.М. Лалетин, Н.Н. Поддубная, G. Srinivasan. Письма в ЖТФ. Т.30, №1,.С.15–20. (2004).

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКЕ ЦИРКОНАТ-ТИТАНАТ СВИНЦА – ФЕРРИТ НИКЕЛЯ

Лалетин В.М.

ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси»,
210023 РБ, г. Витебск, пр. Людникова, 13, e-mail: laletin57@rambler.ru

Магнитоэлектрические (МЭ) композиты можно разделить на две группы: слоистые структуры и объемные композиты. Достоинством слоистых структур являются большие значения МЭ эффекта. В качестве магнитострикционной фазы можно использовать ферриты, аморфные ферромагнетики, металлы [1-3]. Однако большинство образцов являются модельными, так как изготовлены путем склеивания пьезоэлектрика и магнитострикционного материала. Объемные композиты получают спеканием смесей порошков феррита и пьезоэлектрика. Их достоинством является простота в изготовлении, отсутствие дорогостоящих компонентов, хорошие механические свойства. К недостаткам следует отнести меньшую, по сравнению со слоистыми структурами, величину МЭ эффекта. Тем не менее, полученные значения характеристик заслуживают внимание [4].

Целью работы явилось изучение температуры спекания и состава керамики PZT850 – феррит никеля на МЭ параметры в области низких и резонансных частот. При температурах спекания 1140, 1160, 1180, 1200 и 1220^{O}C были получены образцы системы xPZT850 – (1-x)$NiFe_{1.9}Co_{0.02}O_{4\delta}$, в которой x представляет массовые доли и меняется от 0,9 до 0,3 с шагом 0,1. Поляризацию материалов осуществляли при температуре 60 – 100^{O}C в течение двух часов в электрическом поле 4 кВ/мм, с последующим охлаждением в этом поле.

МЭ эффект исследовали путем измерения напряжения, возникающего на образце при наложении на него переменного и постоянного магнитных полей при двух различных ориентациях образца. В одном случае вектор электрической поляризации был перпендикулярен постоянному и переменному магнитным полям (поперечный эффект), в другом случае – параллелен (продольный эффект).

МЭ коэффициент по напряжению (α_E) определяли исходя из толщины образца (h), величины напряжения (dV) и напряженности переменного магнитного поля (dH):

$$\alpha_E = dV/(h \cdot dH).$$

С учетом диэлектрической проницаемости (ε) был рассчитан МЭ коэффициент по поляризации:

$$\alpha_P = (\varepsilon - 1) \cdot \varepsilon_o \cdot \alpha_E,$$

где ε – диэлектрическая проницаемость, ε_o – электрическая постоянная, равная $8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Результаты исследований влияния температуры спекания и состава керамики на МЭ коэффициент по напряжению при поперечном и продольном эффектах представлены на рис. 1. С увеличением температуры спекания от 1140^{O}C до 1200^{O}C наблюдается рост МЭ сигнала. При температуре спекания 1200^{O}C МЭ коэффициент по напряжению имеет максимальную величину и при поперечном эффекте составляет 133 мВ/А для образца содержащего 50 масс.% феррита, при продольном эффекте – 153 мВ/А для образца содержащего 40 масс.% феррита. При температуре спекания 1220^{O}C МЭ коэффициент по напряжению уменьшается. Для МЭ коэффициента по поляризации максимальная величина имеет место для образцов содержащих 20 масс.% феррита при температуре 1180^{O}C и составляет 400 пКл/(А·м) при поперечном эффекте, 570 пКл/(А·м) при продольном эффекте (рис. 2). Дальнейшее увеличение температуры спекания сопровождается уменьшением МЭ коэффициента по поляризации.

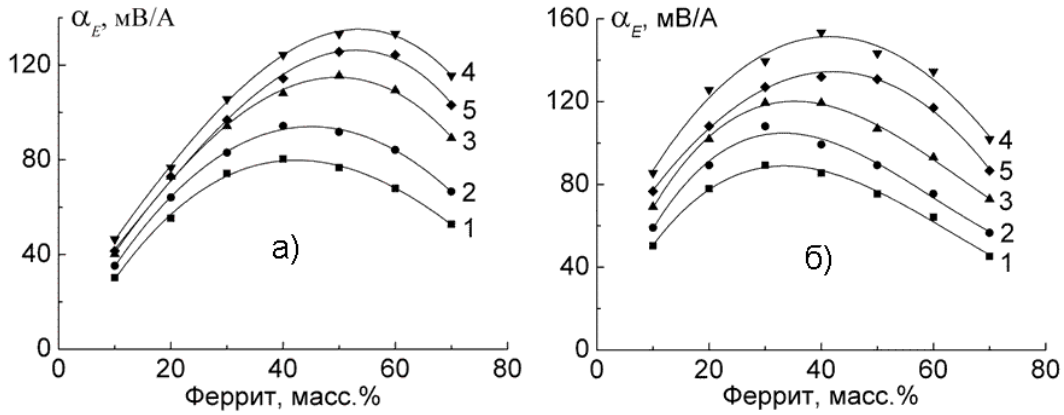


Рис. 1. Зависимость поперечного а) и продольного б) МЭ коэффициентов по напряжению от состава керамики при температурах спекания 1140^{o}С (1), 1160^{o}С (2), 1180^{o}С (3), 1200^{o}С (4), 1220^{o}С (5).

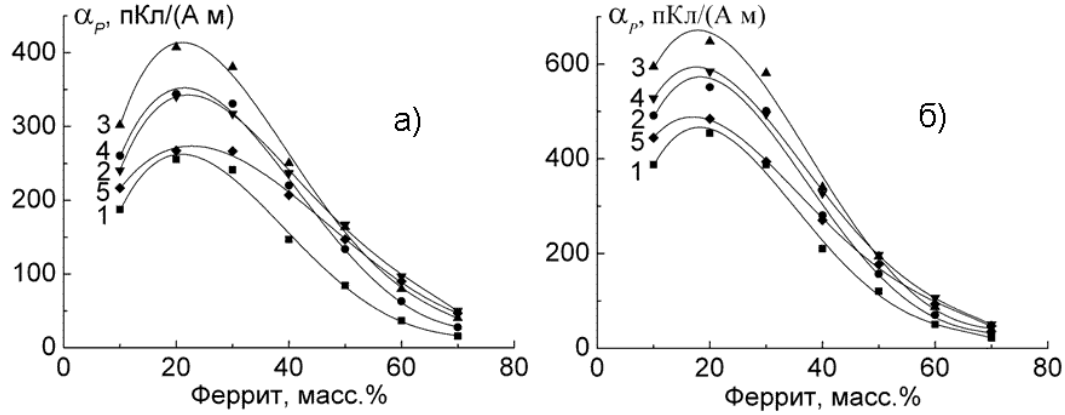


Рис. 2. Зависимость поперечного а) и продольного б) МЭ коэффициентов по поляризации от состава керамики при температурах спекания 1140^{o}С (1), 1160^{o}С (2), 1180^{o}С (3), 1200^{o}С (4), 1220^{o}С (5).

МЭ эффект в композитах проявляется в виде изменения электрической поляризации под действием магнитного поля. Поэтому, на МЭ характеристики большое влияние оказывает диэлектрическая проницаемость. Причем, если для МЭ коэффициента по поляризации увеличение диэлектрической проницаемости приводит к росту этого параметра, то в случае МЭ коэффициента по напряжению все происходит наоборот. Поэтому максимум МЭ коэффициента по поляризации имеет место для составов с 20 масс.% феррита, а максимум МЭ коэффициента по напряжению наблюдается для составов содержащих 40 – 60 масс.% феррита. В свою очередь величина диэлектрической проницаемости зависит от температуры спекания образцов. Для объемных композитов подбор температуры синтеза имеет большое значение, так как процесс спекания сопровождается не только увеличением плотности керамики, но и растворением исходных фаз. В первом случае, увеличение плотности приводит к росту диэлектрической проницаемости. Во втором случае – к ее уменьшению. Действие этих двух механизмов приводит к существованию своей оптимальной температуры спекания композиционного материала, при которой диэлектрическая проницаемость и магнитоэлектрические параметры имеют максимальные значения. Для МЭ коэффициентов по поляризации, по напряжению и диэлектрической проницаемости оптимальные температуры спекания составили 1180^{o}С, 1200^{o}С и 1160^{o}С соответственно.

В композитах МЭ эффект связан с механическим взаимодействием подсистем, поэтому в области электромеханического резонанса наблюдается значительное увеличение МЭ сигнала, обусловленное добротностью резонатора. Для изучения влияния состава материала и температуры спекания на резонансный МЭ эффект были проведены измерения добротности резонансов и поперечного МЭ коэффициента по напряжению на резонансной частоте. Результаты исследований показали, что в объемных композитах резонансный МЭ сигнал превышает низкочастотный на три порядка и достигает 127 В/А (рис. 3). Это обусловлено добротностью (Q) резонансной системы. В композиционном резонаторе она зависит от механических, пьезоэлектрических, магнитных свойств материала, взаимодействия между магнитной и пьезоэлектрической подсистемами. Проведенные исследования показали, что величина добротности растет с увеличением температуры спекания и содержания магнитной фазы в композите. По-видимому, такой результат обусловлен влиянием двух факторов. Увеличением плотности композита с ростом температуры спекания и замещением пьезоэлектрической фазы с меньшей добротностью (Q ~ 450) магнитной фазой с большей добротностью (Q ~ 3000).

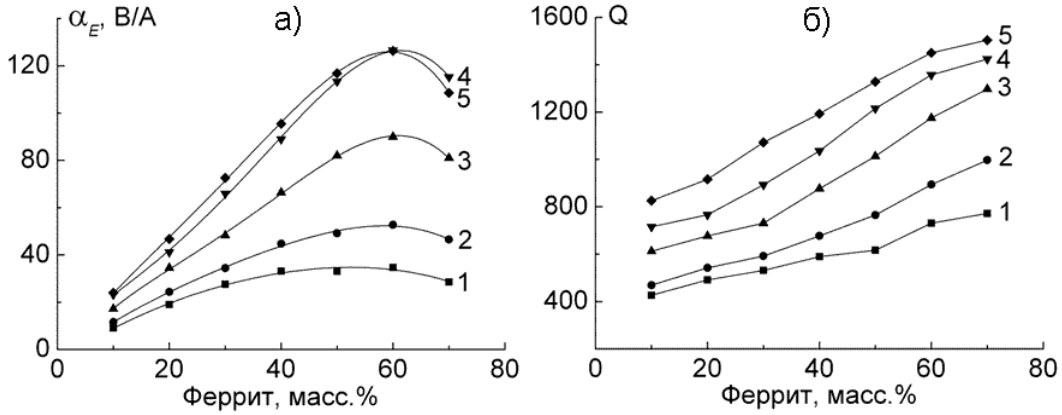


Рис.3. Зависимости резонансного МЭ коэффициента по напряжению а) и добротности б) от состава керамики при температурах спекания 1140^{O}C (1), 1160^{O}C (2), 1180^{O}C (3), 1200^{O}C (4), 1220^{O}C (5).

Приведены результаты экспериментальных исследований влияния состава керамики, температуры спекания на магнитоэлектрические характеристики в объемных композитах цирконат-титанат свинца – феррит никеля. Максимальная величина магнитоэлектрического коэффициента по напряжению на частоте 1 кГц составила 153 мВ/А, в области электромеханического резонанса – 127 В/А. Для магнитоэлектрического коэффициента по поляризации максимально полученное значение на частоте 1 кГц достигает 570 пКл/(А·м). Показано, что каждый магнитоэлектрический параметр имеет свою оптимальную температуру спекания и состав керамики.

[1] Srinivasan G., Rasmussen E.T., Gallegos J., Srinivasan R., Bokhan Yu.I., Laletin V.M. Physical Review B. **64**, 214408 (2001).

[2] Ryu J., Priya S., Carazo A.V., Uchino K., Kim H.E.. J. Am. Ceram. Soc. **84**, 12, 2905, (2001).

[3] Фетисов Л.Ю., Фетисов Ю.К., Перов Н.С., Чашин Д.В. ЖТФ, **81**, 4, 56, (2011).

[4] Ryu J., Vazqez A., Uchino K., Kim H.. J.Electroceram. **7**, 17, (2001).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОВЕРХНОСТИ МАГНИТА НА ОСНОВЕ СОСТАВА $Nd_2Fe_{14}B$

[1]Budzyński P., [2]Богуш А.К., [3]Popesku A.,[3]Konstantin V.,
[4]Демиденко О.Ф., [4]Маковецкий Г.И., [4]Ткаченко Т.М., [4]Янушкевич К.И.

[1]Lublin University of Technology, 36 Nadbystrzycka Str., 20-618 Lublin, Poland.
[2]Предприятие "Феррит". П. Бровки, 19Б, Минск 220072, Беларусь.
[3]"Ilie Murgulescu" Institute of Physical Chemistry, Laboratory of Molten Salts,
Spl. Independentei 202, Bucharest, Romania.
[4]НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, П. Бровки 19, Минск 220072, Беларусь.

Среди известных постоянных магнитов наиболее энергоемкие по $(BH)_{max}$ - магниты на основе системы неодим-железо-бор. Система Nd-Fe-B характеризуется наличием тройных соединений: $Nd_2Fe_{14}B$, $NdFe_4B_4$ и Nd_2FeB_3. Благодаря особенностям кристаллической структуры и магнитных свойств для изготовления постоянных магнитов промышленностью наиболее востребована тетрагональная фаза $Nd_2Fe_{14}B$. В связи с этим изучение изменений в кристаллической структуре и магнитных свойствах при испытаниях механической прочности на трение и износ, а также на коррозийную стойкость, представляет несомненный научный и практический интерес.

Цель работы - изучение кристаллической структуры, механической прочности и коррозийной стойкости поверхности постоянных магнитов на основе состава $Nd_2Fe_{14}B$.

Синтез образцов постоянных магнитов цилиндрической формы (Ø=22мм, *h*=9мм и Ø=15мм, *h*=10мм) на основе состава $Nd_2Fe_{14}B$ осуществлен по стандартной технологии изготовления ферритовых изделий. Кристаллическая структура изучена методом дифракции рентгеновских лучей в Cu K_α - излучения. Образцы испытывались на трение и износ с помощью триботестера, работающего по схеме плоскость-шар. Ось вращения совпадала с осью цилиндра образца [1]. Поверхность основания цилиндра аттестуемого постоянного магнита подвергалась механической полировке до шероховатости R_a = 0,08 мкм (R_a – параметр, характеризующий отклонение профиля от среднеарифметического). Линейная скорость вращения составляла ~56 мм/с. Один оборот приравнен к одному циклу. Неподвижный шар давил на вращающийся образец с силой 0,491 Н. Исследования проведены с использованием шаров, выполненных из карбида вольфрама (WC) и нитрида кремния (Si_3N_4) диаметром *d* Ø =0,5 и Ø =1 мм. Измерения коэффициентов трения осуществлены по методике "сухого трения" при температуре ~ 293 К, относительной влажности ~25-30% и давлении ~1000 ГПа. Коррозионная стойкость образцов изучена поляризационным методом (OCP, LP, Тафеля) в 3.5 вес% NaCl газированном растворе при 298 К [2]. Рассчитаны кинетические коррозионные параметры.

Результаты измерения коэффициента трения представлены на рис.1. Поскольку коэффициент трения является совокупной характеристикой пары материалов, которые соприкасаются и не зависит от площади соприкосновения тел, то очевидно, что он в значительной мере будет определяться материалом, из которого изготовлен шар для тестирования. Различие в трении скольжения на начальном этапе тестирования невелико. В случае шаров диаметром Ø=1мм коэффициент трения является постоянным и небольшим по величине (μ~0,2) для первых 5000 циклов. Затем он увеличивается до значения μ ~0,85 для шара из WC и μ ~1,05 для Si_3N_4. Изменение коэффициента трения с ростом циклов вращения

связано с износом поверхностного отполированного слоя. Ферромагнитные частицы постоянного магнита, образовавшиеся при испытаниях, остаются в зоне взаимодействия, прилипают к шару и образцу, тем самым увеличивая коэффициент трения. Максимум коэффициента трения шара из карбида вольфрама достигается при ~11000 циклах, затем медленно снижается. Небольшое уменьшение коэффициента трения после ~11500 циклов связано с постепенным увеличением ширины следа отпечатка шара. Небольшое увеличение коэффициента трения после ~11000 циклов при использовании шара из Si_3N_4, вероятнее всего, связано с дополнительным прилипанием продуктов трения к шару из-за химического сродства азота с железом и бором. Коэффициент трения шара из WC диаметром Ø=0,5 мм после ~500 циклов увеличивается и достигает максимума при ~3000 циклов. Следы шара на аттестуемом образце проанализированы профилометром Тейлора-Хобсона. На каждый след отпечатка шара получено 20 профилограмм. Поперечное сечение профиля отпечатков шара является относительной мерой износоустойчивости. Установлено, что образец постоянного магнита состава $Nd_2Fe_{14}B$, изготовленного по стандартной технологии синтеза ферритовых изделий, имеет толщину поверхностного слоя с повышенной износоустойчивостью ~0,2 мкм. После износа этого слоя коэффициент трения увеличивается.

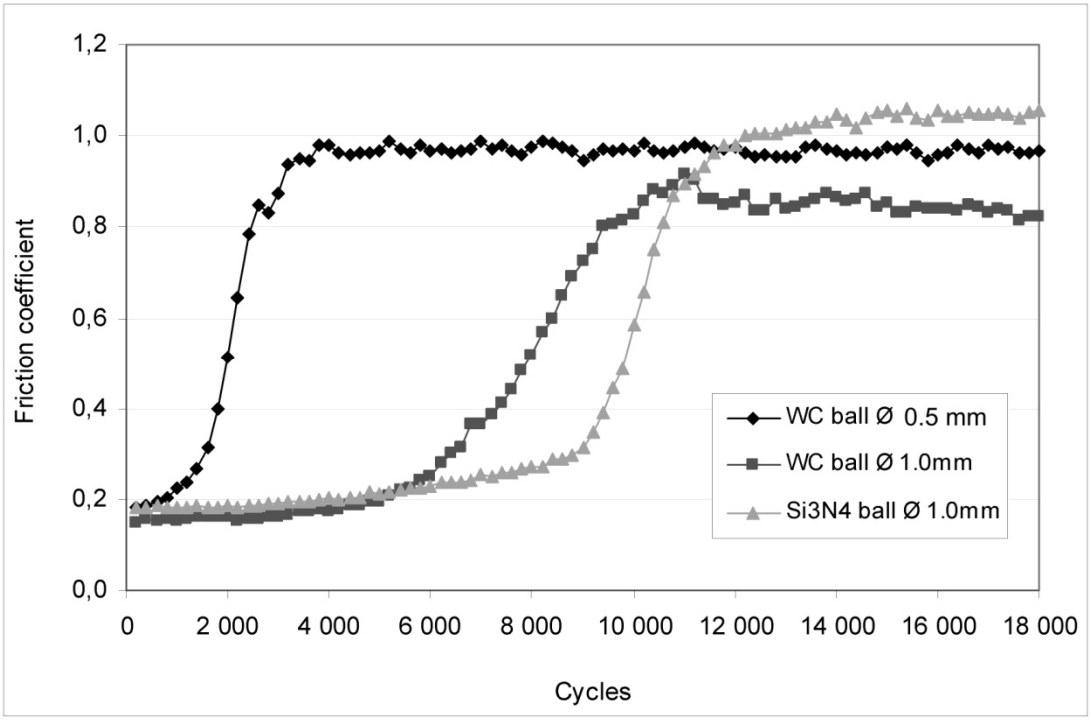


Рисунок 1 – Коэффициент трения образца постоянного магнита состава $Nd_2Fe_{14}B$ относительно шаров, изготовленных из карбида вольфрама (WC) и нитрида кремния (Si_3N_4)

Рентгеноструктурные исследования, как после коррозийных воздействий, так и после удаления износоустойчивого слоя поверхности, не выявили значительных изменений кристаллической структуры, по сравнению с исходным состоянием. На рентгенограммах наблюдается лишь перераспределение интенсивностей дифракционных рефлексов, что может быть следствием деформации элементарной кристаллической ячейки.

[1] Budzynski, P. Youssef, A.A. Surowiec, Z. Paluch, R., Vacuum, **81**(10). 1154-1158. (2007)
[2] Popesku Ana Maria, Yanushkevich Kazimir [et al.], Cent.Eur.J.Chem., **11**(7). 1137-1149 (2013)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО МУЛЬТИФЕРРОИКА $BiMnO_3$, РАЗБАВЛЕННОГО ЛАНТАНОМ: ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

[1]Тарасенко Т.Н., [1]Кравченко З.Ф., [1]Мазур А.С., [1]Каменев В.И., [1]Письменова Н.Е., [2]Демиденко О.Ф., [2]Игнатенко О.В., [2]Маковецкий Г.И., [2]Панасевич А.М., [2]Янушкевич К.И., [3]Товстолыткин А.И., [3]Погорелый А.И., [3]Полек Т.И.

[1]Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
ул. Р.Люксембург, 72, Донецк, 83114, Украина, tntar@fti.dn.ua,
[2]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь
[3]Институт магнетизма НАН и МОН Украины
бульв. Вернадского, 36-б, г. Киев, 03142, Украина

Твердые растворы на основе мультиферроика $BiMnO_3$ и манганита лантана $LaMnO_3$ являются примером систем с сильной взаимосвязью магнитных и электрических свойств. Исследование их представляет научный и практический интерес. Разбавленный лантаном манганит висмута может быть использован в качестве магнитного изолирующего барьера спиновых фильтров [1]. Оба манганита обладают структурой перовскита, однако для структуры $BiMnO_3$ характерны моноклинные, а для $LaMnO_3$ – орторомбические (или ромбоэдрические) искажения. $BiMnO_3$ – ферромагнитоэлектрик с температурами ферромагнитного (ФМ) упорядочения T_C = 100 K и ферроэлектрического упорядочения ~750–780K [2, 3]. $LaMnO_3$ является диэлектриком и слоистым антиферромагнетиком (АФМ) с температурой Нееля T_N = 140K, в котором соседние ФМ слои ионов Mn^{3+} упорядоченны антиферромагнитно. Вследствие нестехиометрии по кислороду, когда часть ионов Mn^{3+} в $LaMnO_{3+\delta}$ конвертируется в Mn^{4+}, электронный двойной обмен $Mn^{4+}\leftrightarrow Mn^{3+}$ делает энергетически выгодным формирование ФМ фазы.

Приложение достаточно высоких давлений $P = 4$ ГПа также может привести к изменениям магнитных свойств с возникновением ФМ фазы, как это наблюдается в случае $BiMnO_3$ и $Bi_{0.8}La_{0.2}MnO_3$ [4].

Целью работы было изучение кристаллографических и магнитных свойств наноразмерного мультиферроика $BiMnO_3$, разбавленного лантаном, в том числе составов, подверженных воздействию квазигидростатических давлений.

Синтез образцов, методики эксперимента и результаты

Серия образцов $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ ($0.2 \le x \le 0.6$) синтезирована методом совместного осаждения гидроокисей. Для получения однофазных образцов исходные нанопорошки (~90 нм) подвергались двум видам обработки: (I) - прессованию при P = 0.2 ГПа и обжигу при 800°C (20 ч) и (II) - компактированию при P = 4 ГПа и T = 1000°C (60 сек). В результате (I) образцы x = 0.2 и 0.4 имеют орторомбически искаженную Pmna структуру (как $LaMnO_3$), а образец x = 0.6 – моноклинную C2 структуру (как $BiMnO_3$). На рис. 1 представлены рентгенодифрактограммы образцов $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ составов x=0.2; 0.4 и 0.6, полученные в Cu K_α излучении при комнатной температуре.

Результаты магнитных и резонансных исследований методом электронного спинового резонанса (ЭСР), выполненных в диапазоне $77 \le T \le 850$ К, свидетельствуют об отсутствии

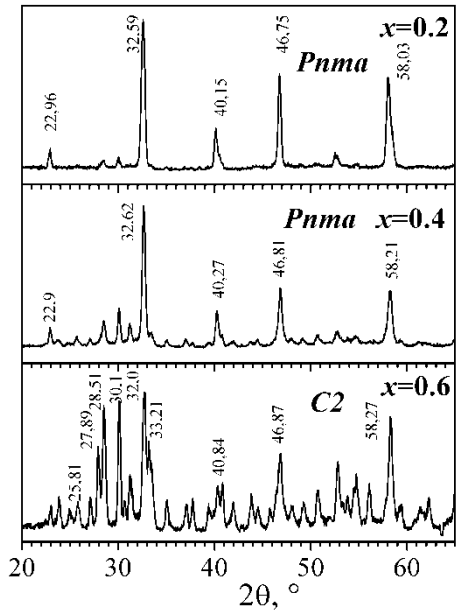


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ (x = 0.2; 0.4 и 0.6) в CuK_α-излучении при комнатной температуре

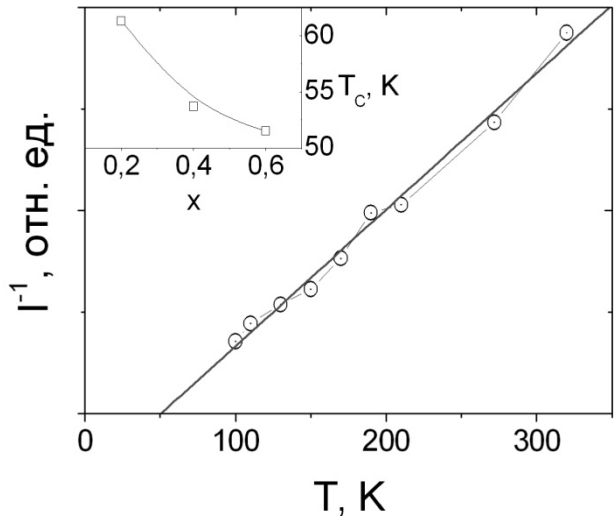


Рис. 2. Зависимость обратной интенсивности ЭСР от температуры для образца $Bi_{0.6}La_{0.4}MnO_3$. На вставке показана зависимость парамагнитной температуры Кюри от концентрации висмута

ФМ упорядочения в образцах (I). Из зависимостей обратной интенсивности ЭСР от температуры оценено значение парамагнитной температуры Кюри, лежащее в интервале 51-61 К (рис. 2).

Магнитные свойства образцов исследованы пондеромоторным методом в интервале температур 90÷850 К. На рис. 3 приведены температурные зависимости удельной намагниченности σ(T) и обратной величины магнитной восприимчивости 1/χ(T) образцов составов x=0.2; 0.4; 0.6; 0.8 и 1.0.

Видно, что для всех исследованных составов выполняется закон Кюри–Вейсса (T)=C/(T-Θ). Парамагнитная температура Кюри Θ является параметром, знак которого определяет преимущественный характер обменной связи между магнитоактивными атомами. Из рисунка видно, что у образцов составов $Bi_{0.6}La_{0.4}MnO_3$ и $Bi_{0.8}La_{0.2}MnO_3$ преобладает АФМ обмен.

Удельная намагниченность образца состава $Bi_{0.4}La_{0.6}MnO_3$ полученного при давлении 4 ГПа и температуре 1000ºС, на два порядка превышает намагниченность остальных образцов. Его температура Кюри T_C = 130 К. Из хода зависимости σ(T) указанного образца видно, что его состав является магнитно неоднородным и при высоких температурах ($T >> T_C$) имеет ненулевое значение удельной намагниченности. При этом ход зависимости 1/χ(T) имеет вид, характерный для ферромагнетиков, в которых дальний магнитный порядок разрушен, но ближний еще сохраняется. Затягивание малых величин намагниченности до комнатных температур и выше может означать, что образец этого состава обладает свойствами мультиферроика, подобного $BiMnO_3$. В образце $Bi_{0.4}La_{0.6}MnO_3$ предполагается наличие кластеров при $T_C < T < T^*$, где $T^* \approx 700$ К – температура исчезновения ближнего магнитного порядка [4].

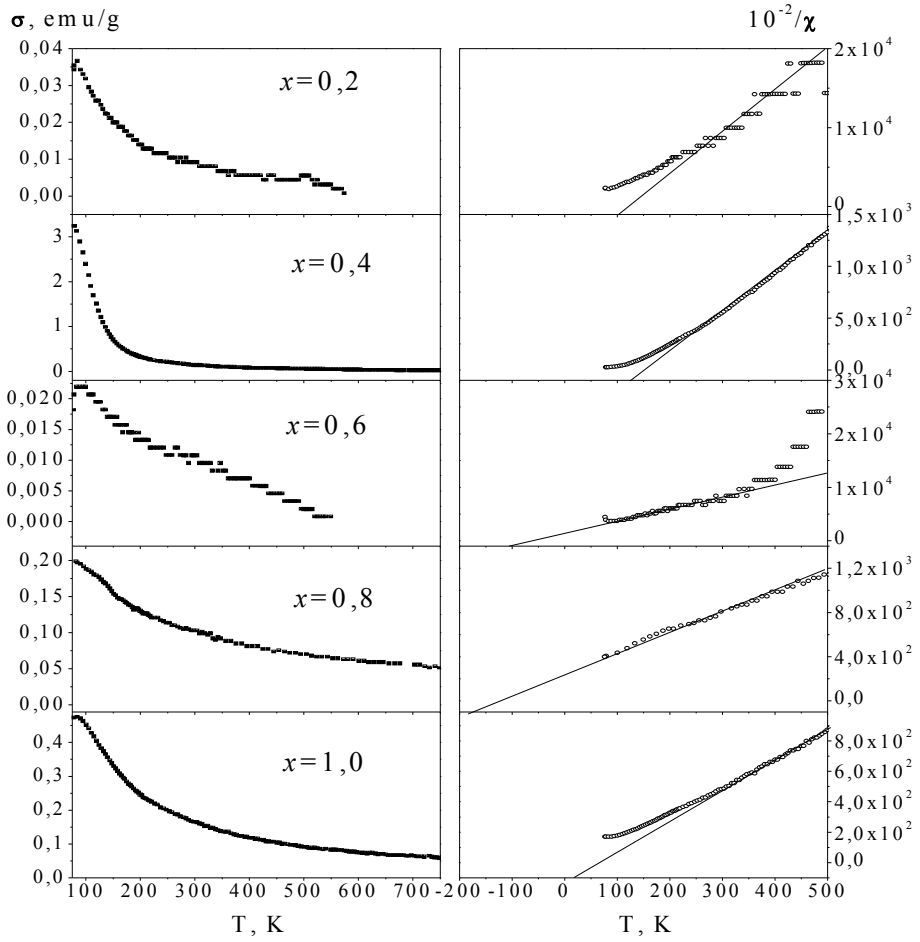


Рис. 3. Температурные зависимости σ(T) и χ^{-1}(T) компактов образцов системы $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ ($0.2 \leq x \leq 1.0$)

Заключение

Низкотемпературный синтез нанопорошков системы $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ (x = 0.2; 0.4 и 0.6) осуществлен методом совместного осаждения гидроокисей. Порошки подвергались двум видам обработки: (I) прессованию при P = 0.2 ГПа и обжигу при 800°C (20 час.) и (II) – компактированию при P = 4 ГПа и 1000ºC (60 сек). В образцах, обработанных с применением методики I, магнитного упорядочения не обнаружено. Воздействие высоких давлений и температур при получении компактов (II) привело к выявлению магнитного упорядочения в образцах составов $BiMnO_3$, $Bi_{0.8}La_{0.2}MnO_3$, $Bi_{0.4}La_{0.6}MnO_3$. В образце состава $Bi_{0.4}La_{0.6}MnO_3$ затягивание малых величин намагничивания до высоких температур, возможно, означает существование у этого мультиферроика неоднородного ферромагнитного состояния вплоть до температуры 700 К.

[1] M.Gajek et al. J.Appl. Phys. **99** 08E504 (2006)
[2] A. Moreira dos Santos, S.Parashar, AR.Raju, Y.S.Zhao, A.K.Cheetham, and C.N.R.Rao, Solid State Commun. **122**, 49 (2002)
[3] H.Chiba, T.Atou, and Y.Syono, J.Solid State Chem. **132**, 139 (1997)
[4] Т.Н.Тарасенко и др. ФТВД. **20**, (4). 69 (2010)

О РОЛИ КОМПЛЕКСНОГО АНГАРМОНИЗМА В ТЕРМИЧЕСКОМ СПИНОВОМ КРОССОВЕРЕ

Букин Г.В., Кузнецова В.В., Христов А.В., Шелест В.В.

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАНУ, 83114,
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, Украина; e-mail: efbji@list.ru

В высокомолекулярных металлосодержащих соединениях с температурно-индуцируемым спиновым кроссовером (ТИСП) типа высокий спин (ВС) – низкий спин (НС), наблюдается явная связь локального спинового упорядочения (спиновая поляризация электронной оболочки спинактивного, координированного, комплексообразующего иона металла) с изменением удельного объема, длин связей, постоянной решетки. Как показывает эксперимент, спиновое превращение и изменение объема вещества взаимообусловлены ([1] и ссылки в ней). Корреляция предопределена прежде всего различием эффективных размеров оболочек спинактивных ионов металла в ВС и НС состояниях, изменением длин связей металл-лиганд в ближайшем окружении центрального иона, и с изменением длин связей в других структурных блоках, объемом ячейки, постоянной решетки. Условно деформацию удельного объема можно разбить на статическую и динамическую. По мнению авторов, именно ангармонизм в его линейной и сугубо нелинейной форме, называемых соответственно вибронным и собственным ангармонизмом, выступает одним из основных факторов в формировании определенного локального спинового состояния, его устойчивости и изменения.

Рассматривается простая модель вещества, представляющего собой множество («газ») ангармонических осцилляторов. Для описания термодинамических свойств ангармонической системы, пребывающей в определенном фазовом состоянии, определим удельную свободную энергию $F = -(1/\beta)\ln Z$ ($\beta = 1/k_B T$). Согласно [2] выделим возмущение

$$F = F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0 . \qquad (1)$$

Здесь свободная энергия нулевого приближения, соответствующая чисто гармоническому осциллятору, есть величина $F_0 = -(1/\beta)\ln Z_0$ (нулевая статистическая сумма $Z_0 = \frac{1}{2}\operatorname{sh}\frac{u_0}{2}$, $u_0 = \hbar\omega_0\beta$, $\omega_0 = \omega_0(0)$).

Статистический оператор $Z = Z_0 \exp\left(-\beta\langle H - H_0\rangle_0\right)$ (усреднение $\langle\ \rangle_0$ проводится по системе, характеризующейся гамильтонианом основного состояния в его гармоническом представлении $\mathbf{H}_0 = p^2/2m_0 + m_0\omega_0^2/2\cdot(x - x_0)^2$) позволяет рассмотреть задачу, используя наиболее общий вид гамильтониана $\mathbf{H} = p^2/2m + V(x)$ [2].

В адиабатическом потенциале выделим гармоническую (в частотном представлении) и ангармоническую (возмущение) части:

$$V(x) = V_{\text{h.}} + V_{\text{anh.}} = \frac{m\omega^2}{2}x^2 + lx + \gamma_3 x^3 + \gamma_4 x^4 .$$

Величины m_0, x_0, ω_0 – вариационные параметры, определяемые из вариационного принципа – экстремума полной свободной энергии [2]. Вариации по соответствующим

переменным приводят к уравнениям $m = m_0$, $\left\langle \left(\frac{\partial V(x)}{\partial x} \right) \right\rangle_0 = 0$, $\left\langle x \frac{\partial V(x)}{\partial x} \right\rangle_0 = \left\langle \frac{p^2}{m} \right\rangle_0$, которые выражают условия равновесия и теорему вириала. Они позволили (при $y = x - x_0$) определить температурную зависимость равновесного параметра смещения адиабатического потенциала $x_0(T)$ и несущей собственной частоты $\omega_0(T)$ гармонического «затравочного» осциллятора, исходя из модифицированных уравнений

$$x_0(T) m\omega^2 = -\left\langle \frac{\partial V_{\text{anh.}}}{\partial y} \right\rangle_0$$

$$\omega_0^2(T) = \omega^2 \left[1 - \left\langle \frac{\partial^2 V_{\text{anh.}}}{\partial y^2} \right\rangle \Big/ m\omega^2 \right].$$

Первое уравнение описывает состояние равновесия. Равновесное смещение $x_0(T)$ определяется равенством добавочной силы $\langle V'_{\text{anh.}} \rangle_0$ и силы упругости, равной произведению константы жесткости $m\omega^2$ на смещение $x_0(T)$. При этом сила $\langle V'_{\text{anh.}} \rangle_0$ сама зависит от $x_0(T)$. Второе уравнение определяет константу жесткости $k_0(T) = m\omega_0^2(T)$. Она состоит из следующих частей: константы $k = m\omega^2$, отвечающей гармонической части истинного ангармонического потенциала, и добавочного члена – ангармонической составляющей, равной $\langle V''_{\text{anh.}} \rangle_0$. Параметр равновесного смещения $x_0(T)$ удовлетворяет уравнению

$$m x_0(T) \omega^2 = -l - 3\gamma_3 \left(\langle y^2 \rangle_0 + x_0^2(T) \right) - 4\gamma_4 \left(\langle y^2 \rangle_0 x_0(T) + x_0^3(T) \right),$$

$$\langle y^2 \rangle_0 = \frac{\hbar}{2m\omega_0} \operatorname{cth} \left(\frac{u_0(T)}{2} \right).$$

Полагая $\omega_0(T) = \omega_0(0) = \omega$ и $\langle y^2 \rangle_0 = \langle y^2 \rangle_{(0)}$, в нулевом приближении получаем

$$x_0(T) = x_0^{(0)}(T) = -\frac{l + 3\gamma_3 \langle y^2 \rangle_{(0)}}{m\omega^2 + 4\gamma_4 \langle y^2 \rangle_{(0)}}.$$

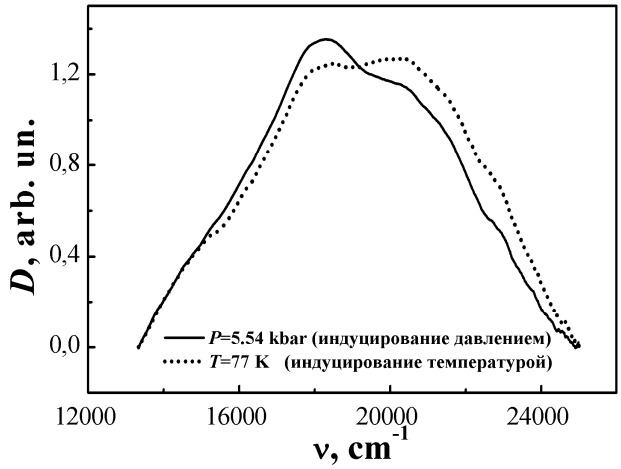
Термическое расширение системы в случае вибронной связи ($l \neq 0$) и собственного ангармонизма ($\gamma_3 \neq 0$, $\gamma_4 \neq 0$) означает $x_0^{(0)}(T) > 0$. В этом варианте в случае максимального смещения должны выполняться неравенства $l < 0$, $\gamma_3 < 0$, $\gamma_4 < 0$. В принципе, знак параметра вибронной связи l может быть любым. В случае отсутствия собственного ангармонизма ($\gamma_3 = 0$, $\gamma_4 = 0$) (при $\omega_0(T) = \omega_0(0)$) параметр смещения минимума адиабатического потенциала $x_0^{(0)}(0) = -l / m_0 \omega_0^2(0)$. С этой точки зрения за изменение локального объема отвечает прежде всего вибронная связь.

Термическая зависимость частоты определяется уравнением

$$\omega_0^2(T) = \omega^2 \left[1 + \frac{6\gamma_3 x_0(T) + 12\gamma_4 \left(\langle y^2 \rangle_0 + x_0^2(T) \right)}{m\omega^2} \right].$$

В качестве выводов отметим следующее. Исследование влияния линейного и собственного ангармонизма на простом примере одномерного осциллятора позволяет

качественно анализировать и прогнозировать основные температурные и барические зависимости изменения пространственных и частотных характеристик, наблюдаемых как в простых, так и в сложных молекулярных соединениях. В случае комплексного ангармонизма изменение объема системы и его частотного спектра обусловлено как собственным ангармонизмом ($\sim \gamma_3 x^3$, $\gamma_4 x^4$), так и наличием вибронной связи ($\sim lx$). Они определяют сдвиг частот и уширение спектральных линий, пространственное расширение/сжатие системы локально и в целом. В частности, на рисунке демонстрируется изменение частотного спектра соединения FePz[Pt(CN)$_4$]. Система переводилась в НС состояние двумя способами: индуцированием низкой температурой при атмосферном давлении и высоким давлением при комнатной температуре. Площади под кривыми спектров поглощения совпадают, но сами линии смещены по частоте и интенсивности. Следует отметить, что собственный ангармонизм при комнатной температуре переводит систему в ВС состояние, но усиление через приложенное внешнее давление вибронного взаимодействия индуцирует НС состояние.



Спектральные зависимости оптической плотности FePz[Pt(CN)$_4$].

Ситуация, реализуемая в системе определяется зависимостью пробного гармонического потенциала $V_0 = \frac{m_0\omega_0^2(T)}{2}\left(x - x_0(T)\right)^2$, симулирующего поведение произвольного осциллятора в системе. Форма потенциала, а значит, и физические характеристики молекулярной системы зависят от параметров $x_0(T)$ и $\omega_0(T)$, поведение которых в свою очередь обусловлено параметрами полного ангармонизма. В зависимости от знака *l* даже при статической частоте возможны любые варианты $x_0^{(0)} > 0$ или $x_0^{(0)} < 0$.

Размягчение частот, наблюдаемое при термическом расширении, связано с комплексным характером ангармонизма, непосредственно задается знаком параметра смещения $x_0(T) > 0$ и подразумевает $\gamma_3 < 0$, $\gamma_4 < 0$. В общем случае, учитывая зависимость $x_0(T)$ от параметра *l*, характер термической зависимости собственных частот осцилляторов $\omega_0(T)$ системы, при определенных термодинамических условиях, может и не быть тривиальным.

[1] В.В. Шелест , В.В. Кузнецова, А.В. Христов , Ю.Г. Пашкевич , Г.Г. Левченко. Актуальные проблемы физики твердого тела ФТТ-2011 (тезисы. докл.). **2**, 137 (2011).
[2] Р. Фейнман. Статистическая механика. Мир, М. (1975).

АНИЗОТРОПИЯ МАГНИТНОГО ГИСТЕРЕЗИСА В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЯХ НА ОСНОВЕ Co

Шадров В.Г., Болтушкин А.В., Дмитриева А.Э.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул.П.Бровки,19, Минск, Беларусь

Возможности практического применения магнитных материалов в устройствах обработки информации в значительной степени определяются процессами перемагничивания, которые в общем случае зависят от величины и направления приложенного магнитного поля, времени и температуры. Исследование анизотропии магнитного гистерезиса -зависимости гистерезисных характеристик от угла перемагничивания в наноструктурированныхмагнитных материалах, т.е. материалах с размером структурных элементов близких к однодоменным, позволяет использовать теоретический аппарат, разработанный для однодоменных частиц, например, модели «закручивания» вектора намагниченности и цепочки частиц для анализа процессов перемагничивания, их связи с магнитным гистерезисом, межкристаллитным магнитным взаимодействием, что углубляет наши представления о физике магнитных наноструктур и возможностях их практического применения[1]. В настоящей работе проведено исследование анизотропии магнитного гистерезиса и процессов перемагничивания в покрытиях сплавов на основе Co, полученных электролитическим осаждением на сплошную под-ложку и в поры анодного оксида алюминия, что обусловлено особенностями катодных процессов формирования магнитных материалов, а следовательно,их магнитногоповедения, возможностью контролируемого изменения размера и формы кристаллитов, текстуры и степени ее совершенства, толщины и фазового состава граничных областей[2-4]. В случае перемагничивания образца, состоящего из изолированных кристаллитов, некогерентным вращением по модели закручивания угловая зависимость коэрцитивной силы описывается формулой:

$$H_c = H_0 \frac{1{,}08S^{-2}(1-1{,}08S^{-2})}{\left[(1-1{,}08S^{-2})^2 - \sin^2\varphi(1-1{,}16S^{-2})\right]^{1/2}}, \qquad (1)$$

где $S = R/R_0$ – приведенный радиус; R – радиус частицы; $R_0 = A^{1/2}/I_s$ - характеристический радиус, определяемый энергией обменного взаимодействия A и намагниченностью насыщения I_s[5]. Дополнительную информацию о процессах перемагничивания пленок и межкристаллитном магнитном взаимодействии получали из анализа зависимости потерь на гистерезис от угла перемагничивания $W_h = \int MdH$ и анализа кривых $\delta M(H)$ [4].

Рентгено- и электроннографическими методами установлено, что Co содержащие покрытия на основе анодных оксидных пленок на поверхности алюминия (АОП) имеют двухфазное строение: ГПУ - фаза (на основе α-решетки кобальта) и ГЦК-фаза (на основе β-решетки кобальта) [3]. Состав покрытий Co-Cu определяется составом электролита и режимом питания электрохимической ячейки. С ростом содержания меди в покрытие фазовый состав последнего изменяется от гомогенного на основе α-Сочерез двухфазную область α-Co+ГЦК Cu до гомогенного на основе ГЦК Cu[6].Пленки Co-W,Co-W-Ni состоят из ГПУ кристаллитов различного типа: цилиндрического с текстурой [00.1] или пластинчатого с текстурой [10.0][4]. По данным электронно-микроскопических исследованийдиаметр игольчатых частиц (АОП) составлял 18-30 нм, цилиндрических кристаллитов (Co-W) 40-50 нм.

Размер кристаллитов и их магнитная изолированность обуславливают перемагничивание исследованных покрытий преимущественно процессами вращения вектора намагниченности. В качестве конкретного механизма могут выступать когерентное вращение, некогерентное вращение в виде закручивания, перемагничивания цепочки частиц и т.д. Хотя все эти модели достаточно условно трактуют реальную структуру частиц и не учитывают магнитное взаимодействие между ними, возможность описания в ряде случаев с их помощью магнитного поведения пленок, в частности, угловой зависимости H_c позволяет использовать их для анализа процессов перемагничивания в реальных магнитных материалах. Так, измерения на Co-содержащих АОП, состоящих из отдельных кристаллитов (игольчатых частиц) подтверждает вывод о том, что покрытие в этом случае можно рассматривать как как ансамбль изолированных однодоменных частиц: $\delta M(H) \approx 0$, угловые зависимости H_c на начальном участке хорошо совпадают с расчетными (Рис.1).Учет конечных размеров частиц (в расчетах (1) рассматриваются бесконечно длинные цилиндры) и дисперсии осей легкого намагничивания и поля анизотропии позволяет получить более полное совпадение экспериментальных и теоретических кривых [3,5]. Некогерентным вращением перемагничивается и покрытие Co-25 вес.%W с перпендикулярной магнитной анизотропией, однако значительное расхождение экспериментальной и расчетной кривых указывает на существенный вклад процессов смещения доменных границ.В случае образца с плоскостной ориентацией намагниченности (Co-15 вес.%W) существенное влияние на процессы перемагничивания оказывает магнитостатическое взаимодействие кристаллитов ($\delta M(H) < 0$).

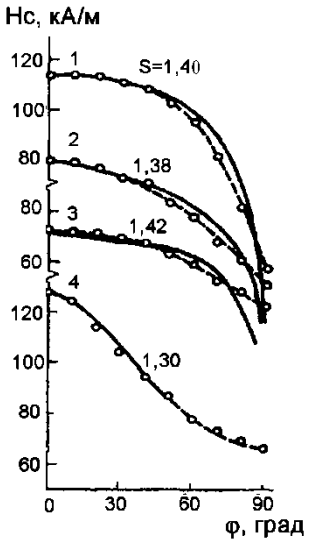


Рис.1. Зависимость коэрцитивной силы от угла перемагничивания:____ - расчетные кривые; ---o--- - экспериментальные кривые. 1- Co содержащие АОП с порами 20 нм, 2- образец 3 после отжига, 3 - Co содержащие АОП с порами диаметром 30 нм, 4-пленка Co-25 вес. %W с текстурой [00.1].

Проведенный анализпоказывает, что моделью (1) могут быть аппроксимированы и угловые зависимости H_c Co-Cu содержащих АОП, при этом увеличение содержания меди в покрытиях с увеличением содержания $CoSO_4$ $7H_2O$ в электролите и при уменьшении отношения прямого тока к обратному (импульсное осаждение) в основном сопровождается уменьшением отношения $H_c\perp / H_{c//}$ и увеличением приведенного радиуса Scoответствующих теоретических кривых (Рис.2). Анализ также показывает, что покрытиям, полученным на переменном токе 50 Гц соответствуют теоретические кривые $H_c(\varphi)$ с большей величиной S по сравнению с покрытиями того же состава, полученными импульсным осаждением ($I_{пр}/I_{обр}$=10/10 мА/см^2. Отжиг покрытий Co-Cu приводит в основном к увеличению $H_c\perp/H_{c//}$ и уменьшению приведенного радиуса соответствующей кривой $H_c(\varphi)$, при этом рост температуры отжига сопровождается немонотонным изменением $H_c\perp / H_{c//}$,что более выражено при значительном содержании меди.

Особенности магнитного поведения исследованных покрытий Co-Cu определяются составом и особенностями структуры игольчатых частиц, в частности, наличием переходного слоя с монотонным изменением состава и магнитных характеристик в области между ядром (преимущественно Co) и оболочкой из меди [6]. В частности, при осаждении

образцов на переменном токе 50 Гц создаются более благоприятные условия для образования пересыщенных растворов меди в α-Co, в результате чего при практически одинаковом содержании меди с образцами, полученными импульсным осаждением (~ 49 вес.%) в таких образцах более выражено субзеренное строение игольчатых частиц, чтопроявляется в увеличении Si в более выраженном влиянии отжига. Поскольку рост S соответствует увеличению доли процессов смещения при перемагничивании, можно сделать вывод об увеличении доли процессов вращения при уменьшении содержания меди в покрытии и последующем отжиге.

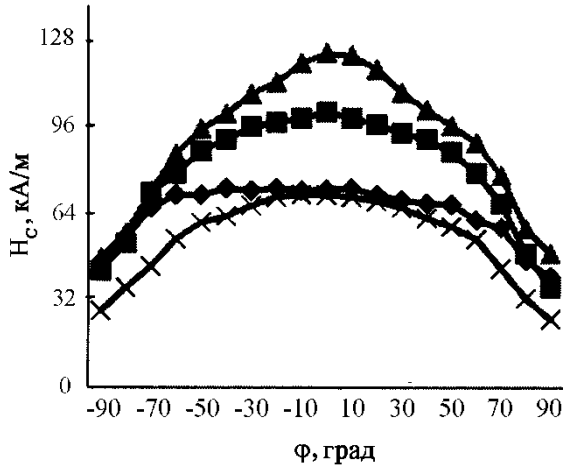


Рис.2. Зависимость H_cCo-Cuметалл-оксидных наноструктур от угла перемагничивания – Co,вес.% :▲-77, ♦-48,x-18, ■-7.

Особенности процессов перемагничивания исследованных покрытий проявляются и в характере изменения потерь на гистерезис W_h (φ). Как видно из рис. 3 на зависимостяхW$_h$(φ) Co содержащих АОП наблюдается монотонное уменьшение потерь на гистерезис во всем диапазоне углов перемагничивания, что характерно для некогерентных процессов вращения [7]. Потери на гистерезис в пленках Co-25 вес.%W с текстурой [00.1] также монотонно падают, но в диапазоне углов 40-90 ^{o} это падение слабее, что объясняется усилением роли процессов смещения, доля которых возрастает в образцах с ориентацией оси С в плоскости образцов.В случаепокрытий Co-Cu(АОП) анализкривых W_h (φ) свидетельствует об ослаблении роли процессов смещения при уменьшении содержания меди и последующем отжиге.

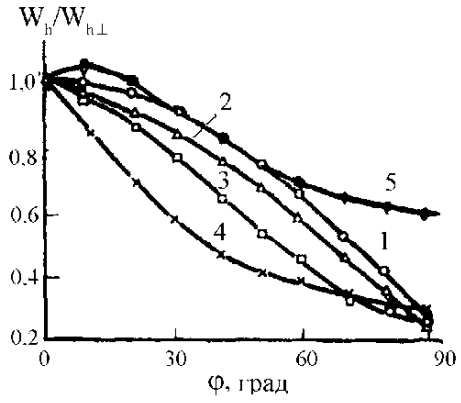


Рис.3. Зависимость потерь на гистерезис от угла перемагничивания.1- Co содержащие АОП с порами 20 нм,2- образец 3 после отжига, 3- Co содержащие АОП с порами диаметром 30 нм, 4-пленка Co-25 вес. %Wc текстурой [00.1], 5-пленка Co-15 вес.% W с текстурой [10.0]

[1] В.Г. Шадров. Межкристаллитное магнитное взаимодействие и свойства магнитных наноструктур.Изд.центр БГУ, Мн.(2010). 233 с.

[2]V.G. Shadrow, R.I. Tagirov ,A.V. Boltushkin,N.N. Kozich .J. Magn. Magn. Mater. **118**, 165 (1993).

[3] В.Г. Шадров, Р.И. Тагиров, А.В. Болтушкин. ЖТФ**72**, 36 (2002).

[4] В.Г.Шадров, К.О'Грэди. ФТТ **39**,894 (1997).

[5] Г.С. Кандаурова, Л. Г. Оноприенко. Доменная структура магнетиков.Ур.ГУ, Свердловск (1986).136 с.

[6] А.В. Болтушкин, В.Г. Шадров, Л.В. Немцевич. Поверхность **8**,104 (2007).

[7] В.Г. Шадров, А.В. Болтушкин, Л.В. Немцевич. Материаловедение **1**,8 (2013).

МАГНИТНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $La_{0.5}Ba_{0.5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$

[1]Чобот А.Н., [2]Добрянский В.М., [1]Мантыцкая О.С., [1]Терешко Н.В., [1]Бушинский М.В.

[1] ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»
220072 РБ, г. Минск, ул. П.Бровки, 19, e-mail: a.n.chobot@tut.by
[2] УО «Белорусский государственный аграрный технический университет»
220023 РБ, г. Минск, пр-т Независимости,99

Кобальтиты с перовскитоподобной структурой проявляют большое разнообразие фазовых превращений и ярко выраженной связью между магнитными и транспортными свойствами, что обусловлено реализацией различных спиновых состояний ионов кобальта [1].

$La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$ и $La_{0,5}Ba_{0,5}CoO_3$, несмотря на схожесть магнитных свойств, проявляют различные магнитотранспортные свойства. Оба эти соединения являются ферромагнетиками с температурой Кюри $T_C \sim 250$ и 180 К соответственно. $La_{0,5}Ba_{0,5}CoO_3$ проявляет большой магниторезистивный эффект при низких температурах [2,3], тогда как в $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$ магниторезистивный эффект при низких температурах очень мал [4].Чтобы понять причины большого магниторезистивного эффекта в $La_{0,5}Ba_{0,5}CoO_3$, мы провели исследования свойств системы $La_{0,5}Ba_{0,5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$.

Рентгеноструктурные исследования показали, что все составы кристаллизуются в структуру перовскита и характеризуются кубической элементарной ячейкой (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Нейтронографические исследования состава $x = 0,25$ выявили существенное отклонение от стехиометрии по кислороду (δ=0,08), а также наличие антиферромагнитной фазы.

На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности составов $0,05 < x < 0,25$, измеренные в режиме охлаждения образца. Из графика видно, что замещение ионов кобальта на ионы железа ($x = 0,05$) ведет к уменьшению точки Кюри по сравнению с незамещённым образцом. Однако точка Кюри состава $x = 0,1$ немного выше точки Кюри состава $x = 0,05$ (рис. 1). Наиболее эффективно магнитное упорядочение в составе $x = 0,05$ происходит при 147 К, где производная намагниченности по температуре максимальна. Зависимость намагниченности от температуры для состава $x = 0,2$, измеренная в режиме охлаждения в поле, имеет аномальный вид: с ростом температуры происходит увеличение намагниченности. Такое поведение может свидетельствовать о переходе части образца из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние. Резкое падение намагниченности в составе $x = 0,25$ соответствует этому предположению. Магнитный момент на одну формульную единицу, оцененный из магнитных измерений, равен 1,8 μ_B ($x = 0$) и 2 $\mu_Б$ ($x = 0,15$).

Состав $x = 0$ выше 150 К проявляет температурную зависимость электропроводности, типичную для металлов [4]. Ниже 150 К сопротивление увеличивается с понижением температуры, как у полупроводников. На рис. 2 представлена температурная зависимость удельного сопротивления состава $x = 0,05$. В этом составе наблюдалась смена металлического типа поведения электропроводности на слабо выраженное полупроводниковое вблизи точки Кюри $T_C = 147$ К, причем магнитоупорядоченная фаза является полупроводниковой. Производная сопротивления по температуре вблизи $T_C = 147$ К имеет аномалию. Составы $x \geq 0,1$ являются полупроводниками во всем исследованном температурном интервале 5 – 320 К.

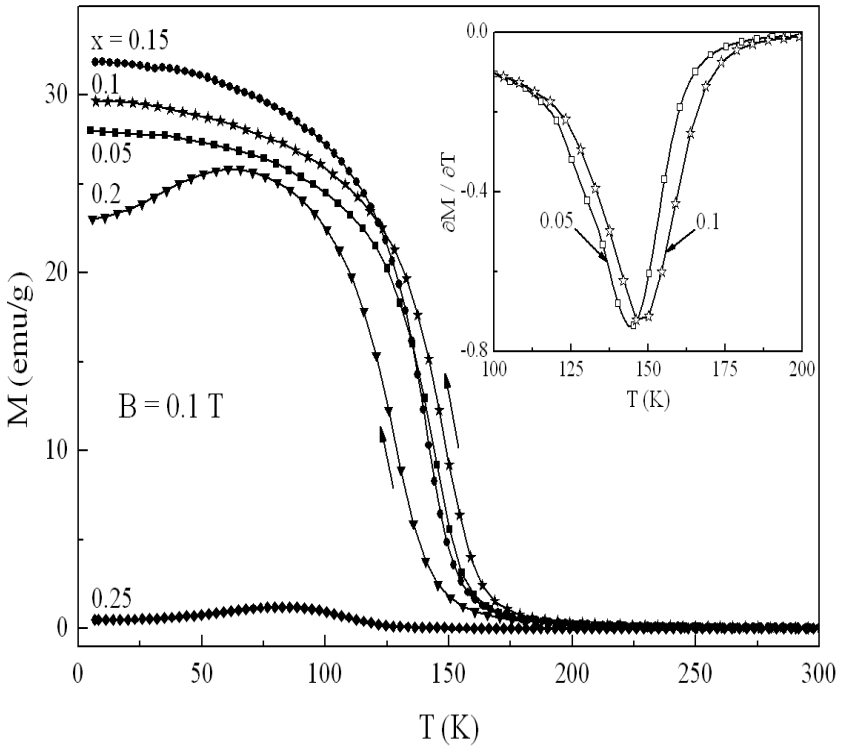


Рисунок 1 - Температурные зависимости намагниченности образцов системы твердых растворов $La_{0.5}Ba_{0.5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$. На вставке представлена температурная зависимость производной намагниченности по температуре образцов x = 0.05 и x = 0.1

Магнитосопротивление всех составов, содержащих ионы железа, плавно увеличивалось с понижением температуры. В больших полях наблюдалась слабо выраженная тенденция к насыщению. С ростом содержания железа наблюдалось значительное возрастание магнитосопротивления. В составах x = 0,25 и *x* = 0,3 охлаждение во внешнем магнитном поле 14 Тл уменьшает электросопротивление более чем на два и три порядка соответственно.

Ферромагнетизм кобальтитов, допированных ионами железа, нельзя объяснить в рамках модели взаимодействий типа двойного обмена или зонного магнетизма, так как рост намагниченности и точки Кюри сопровождается ростом сопротивления (рис. 1-2). В модели двойного обмена намагниченность и точка Кюри пропорциональны электропроводности [1]. Обнаруженное поведение можно интерпретировать в рамках модели сверхобменных взаимодействий через кислород, в которой проводимость и магнитные свойства прямо не связаны [1].

Мы полагаем, что большое отрицательное магнитосопротивление, возникающее при низких температурах, связано с наличием в образцах антиферромагнитной фазы. Возрастание удельного сопротивления при магнитном упорядочении (рис.2) можно связать с тем, что антиферромагнитное упорядочение сопровождается переходом ионов кобальта из промежуточного спинового состояния (парамагнитная фаза) в смешанное низко/высокоспиновое состояние (антиферромагнитная фаза) [4]. Поэтому механизм реализации большого магниторезистивного эффекта в кобальтитах заключается в том, что магнитное поле переводит диэлектрическую антиферромагнитную фазу в значительно более проводящее ферромагнитное состояние. Переход сопровождается изменением спинового состояния ионов кобальта.

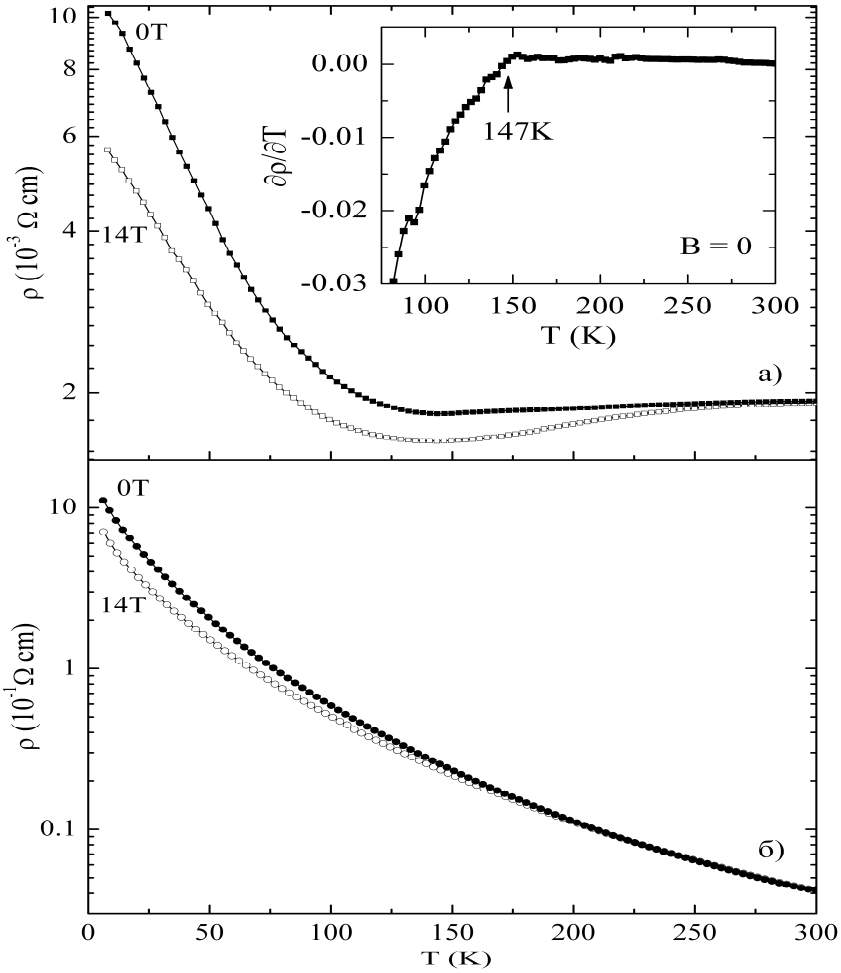


Рисунок 2 - Зависимость удельного сопротивления составов (а) x = 0.05 и (б) x = 0.1 от температуры в различных полях. На вставке показана температурная зависимость производной удельного сопротивления образца x = 0.05 в нулевом поле

Работа поддержана Белорусским фондом фундаментальных исследований (гранты Ф13Д-003 и Т13Д-001).

[1] Goodenough J.B. and Zhou J.S. Structure and bonding. Ed. New York (2001).
[2] Nakajima T., Ichihara M., Ueda Y. // J. Phys. Soc. Jpn. Vol.74. P. 1572 (2005).
[3] Fauth F., Suard E., Caignaert V. // Phys. Rev. B. 2. Vol. 65. P. 060401(R) (2001).
[4] Troyanchuk I.O., Karpinsky D.V., Bushinsky M.V. et al. // J. Appl. Phys. Vol.112. P.013916 (2012).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УПРУГОГО И НЕУПРУГОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СПИНОВЫЙ КРОССОВЕР ВО ФТОРСОДЕРЖАЩИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ ПРИ ИНДУЦИРОВАНИИ ТЕМПЕРАТУРОЙ И ДАВЛЕНИЕМ

Кузнецова В.В., Терехов С.А., Христов А.В., Шелест В.В.

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАНУ, 83114,
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, Украина; e-mail: efbji@list.ru

Спиновый кроссовер в комплексах переходных металлов – внутримолекулярное явление, которое не требует взаимодействия между соседними комплексами. Поэтому он наблюдается как в растворах, так и в твёрдых тела. Но в кристаллической матрице существуют разного рода взаимодействия между комплексами, которые существенно влияют на развитие спинового кроссовера и на такие основные его характеристики, как температура перехода в случае температурно-индуцированного спинового перехода (ТИСП), давление перехода, индуцированного давлением (ДИСП), ширина гистерезиса, устойчивость спиновых состояний в области перехода, определяемая, как реакция системы на внешнее воздействие. Благодаря межкомплексным взаимодействиям проявляется кооперативный характер спинового кроссовера. И целью многих исследований является научиться управлять степенью кооперативности спин-кроссоверной системы, с тем, чтобы получать соединения с заданными свойствами спинового перехода. Для этого следует установить корреляции между структурой и степенью кооперативности. На этом пути были получены следующие результаты. В [1] исследовалось молекулярно-кристаллическое соединение $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ и было показано, что главную роль в кооперативных связях в молекулярных кристаллах играет взаимодействие между ароматическими кольцами phen, принадлежащими соседним комплексам. Отсюда следовал вывод, что максимизация межмолекулярных связей, которыми в данном случае являлись стековые π-связи, увеличивает кооперативность в спин-кроссоверных системах (СКС). Затем на других соединениях было показано, что причиной огромного гистерезиса могут быть межмолекулярные водородные связи [2].

Учитывая, что межмолекулярные взаимодействия чрезвычайно сложно контролировать и предсказывать, было решено создавать различные виды координационных полимеров, в которых в силу самой их структуры взаимодействие между комплексами, и следовательно, сама кооперативность, оказываются достаточно просто контролируемыми. Этот вывод, определивший в последние годы стратегию в поиске перспективных СКС, основан на изучении одномерных координационных полимеров с органическими лигандами – молекулами триазола [3] (здесь кооперативность зависела не только от жестких триазольных мостов между ионами железа (II) в полимерных цепочках, но и от взаимодействия между цепочками – от присоединенных к молекулам триазола противоионов, а так же от молекул растворителя, и их кристаллической упаковки), и на изучении сравнительно недавно полученных 2D $\{Fe(py)_2[M^{II}(CN)_4]\}$ (py: pyridine; M^{II}: Ni, Pd, Pt) [4] и 3D полимеров $\{Fe(pz)[M^{II}(CN)_4]\}\cdot nH_2O$ (pz: pyrazine; M^{II}: Ni, Pd, Pt; n = 0–2), которые обладали сильной кооперативностью и шириной гистерезиса 25 K [5]. В этих 2D и 3D полимерах как аксиально расположенные органические лиганды, так и мостики $[M^{II}(CN)_4]^{2-}$ в экваториальной плоскости играют важную роль в передаче кооперативности.

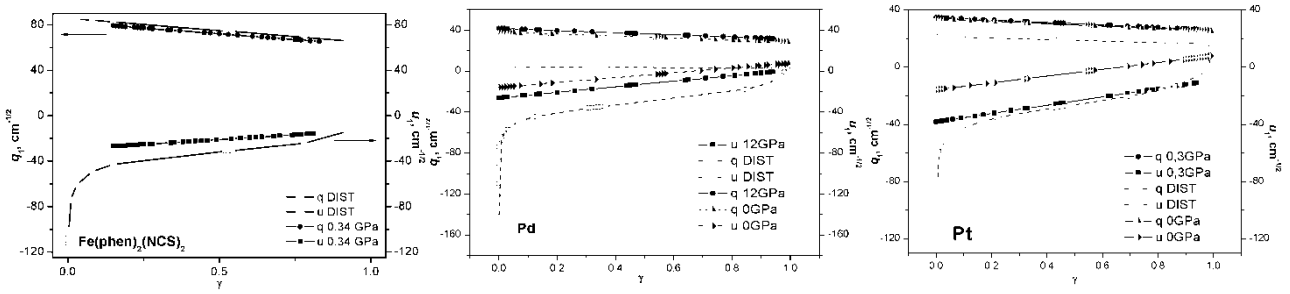
В продолжение исследования кооперативности в 2D соединениях были синтезированы полимеры нового типа $\{Fe(3\text{-Xpy})_2[M^{II}(CN)_4]\}$, в которых 3-Xpy (X: F, Cl, Br, I) – производное соединение пиридина с атомом галогена, а M^{II} – Ni, Pd, Pt [6]. Кооперативность в этих соединениях определяется стековыми π-связями между кольцами пиридина и в ещё

большей степени ковалентной связью между двумя структурными блоками $[FeN_6]$ и $[M^{II}(CN)_4]^{2-}$, благодаря чему создается 2D структура $\{Fe[M^{II}(CN)_4]_\infty\}$, в которой реализуются упругие взаимодействия, отвечающие за кооперативность и гистерезис. Упругое взаимодействие между молекулами (3-Хру) усиливает кооперативность, наибольшее усиление получается в соединениях с атомами Ft. Хотя атом Cl больше, чем Ft, он сильнее поляризуется и поэтому абсорбирует колебания, связанные со спиновым кроссовером, в то время как Ft способствует их распространению.

На фторсодержащих полимерах с ионами Pd и Pt мы провели анализ вкладов описанных выше упругих взаимодействий и неупругих, определяемых полями лигандов. Изучались как ТИСП [6], так и ДИСП [7] на этих соединениях. В качестве модельного было взято соединение $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ [8]. Для анализа использовалась микроскопическая модель спинового кроссовера под давлением [9]. Модель рассматривает влияние полносимметричных искажений в структуре $[FeN_6]$, сопровождаемых тепловым возбуждением двух электронов с орбитали t_{2g} на e_g орбиталь иона железа. Адиабатическое приближение вблизи точки кроссовера не работает. Фактически, в пространстве дышащих мод имеются две близкие адиабатические кривые, которые пересекаются друг с другом и имеют минимумы для разных межатомных расстояний. Колебательная кинетическая энергия, которая увеличивается при нагревании, преобразуется в энергию электростатического взаимодействия *d*-электронов, что ведет к изменению длины связи металл-лиганд. При случайном характере теплового движения поведение кластеров подобно, что приводит к кооперативному эффекту, обусловленному действием температуры и кристаллическими полями. Кроме этого кооперативные свойства системы определяют и упругие взаимодействия между комплексами, существенно зависящие от внешнего давления.

Гамильтониан модели включает взаимодействие *d*-электронов с полносимметричными внутримолекулярными искажениями поля лигандов и взаимодействие *d*-электронов с однородными напряжениями решетки, в котором учтено влияние внешнего давления. Как упругие, так и неупругие взаимодействия имеют существенно кооперативный характер. Конкуренция между двумя спиновыми подсистемами при заданных значениях температуры и внешнего давления приводит к термодинамическому равновесию низкоспиновых и высокоспиновых состояний, и определяет их заселенности.

Анализируя поведение сил, определяющих картину спинового кроссовера, можно констатировать, что, в то время как величина неупругих сил (q_1) всегда меняется в пределах одного порядка, упругие силы (u_1) могут изменяться на порядки.



Зависимости силовых переменных q_1 и u_1 от доли высокоспиновой фазы γ. Увеличение значений γ соответствует росту T для температурно-индуцированных переходов (показаны для различных давлений), и уменьшению P для индуцированных давлением при комнатной температуре (DIST на рисунке).

Так как влияние температуры в модели учитывается через $k_B T$ фактор, а влияние давления через величину редуцированного давления в выражении, определяющем взаимодействие с упругим полем среды, то фазовое поведение модельных систем будет зависеть от способа индуцирования. Это соответствует наблюдаемому в эксперименте несовпадению у спин-кроссоверных соединений положений точек равных концентраций высокоспиновых состояний на *P–T* диаграмме в зависимости от способа индуцирования. В случае $Fe(phen)_2(NCS)_2$ абсолютные значения упругой и неупругой сил для каждого типа перехода остаются одного порядка, и именно для этого соединения *P–T* диаграммы для обоих механизмов индуцирования СК практически идентичны. Для $[Fe(3\text{-}Fpy)_2M(CN)_4]$ соединений, фазовое поведение которых существенно зависит от механизма индуцирования спинового кроссовера, величины этих сил могут различаются на порядки.

При этом в случае ДИСП упругая сила для всех рассматриваемых соединений меняется на два порядка, в случае ТИСП она изменяется в пределах одного порядка, что говорит о существенно различном поведении поля упругих напряжений при разных способах индуцирования СП. Можно утверждать, что разница в фазовом поведении спин-кроссоверных систем определяется тем, насколько сильно различаются *T* и *P* зависимости упругого взаимодействия одна от другой. И следовательно, от способа индуцирования зависит, какой механизм кооперативности будет «включен». При ТИСП кроссовером управляет кооперативность, связанная с кристаллическим полем, при ДИСП доминирует кооперативность, определяемая полем упругих напряжений.

[1] J. A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panama, J. Zarembowitch, Inorg. Chem. **31**, 4972 (1992).

[2] B. Weber, W. Bauer, J. Obel, Angew. Chem. **120**, 10252 (2008); Angew. Chem. Int. Ed., **47**, 10098 (2008).

[3] W. Vreugdenhil, J. H. van Diemen, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, A. M. van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, Polyhedron **9**, 2971 (1990).

[4] J. Krçber, R. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Crolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linares, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, Chem. Mater. **6**, 1404 (1994).

[5] O. Roubeau, J. G. Haasnoot, E. Codjovi, F. Varret, J. Reedijk, Chem. Mater. **14**, 2559 (2002).

[6] T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, J. Mater. Chem. **6**, 119 (1996).

[7] V. Niel, J. M. Martinez-Agudo, M. C. MuÇoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, Inorg. Chem. **40**, 3838 (2001).

[8] G. Molnár, V. Niel, A. B. Gaspar, J. A. Real, A. Zwick, A. Bousseksou, J. J. McGarvey, J. Phys. Chem. B, **106**, 9701 (2002).

[9] V. Martínez, A. Gaspar, M.C. Muñoz, G.V. Bukin, G.G. Levchenko, J.A. Real, Chem. Eur. J. **15**, 10960 (2009).

[10] G. Levchenko, G.V. Bukin, S.A. Terekhov, A.B. Gaspar, V. Martinez, M.C. Muñoz and J.A. Real, J. Phys. Chem. B **115**, 8176 (2011).

[11] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, G. Levchenko, B. Fitzsimmons, P. Gütlich, J. Phys. Chem. B **108**, 7723 (2004).

[12] G. Levchenko, G.V. Bukin, S.A. Terekhov, A.B. Gaspar, V. Martinez, M.C. Muñoz and J.A. Real, J. Phys. Chem. B **115**, 8176 (2011).

[13] В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, ФТВД **16**, 28 (2006).

НЕЛИНЕЙНАЯ МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ В FeNiC ИНВАРАХ ПРИ ФЕРРОМАГНИТНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

Геращенко О.В., Хавронин В.П., Величко Е.В., Григорьев С.В.

ФГБУ НИЦ Курчатовский институт, ПИЯФ им. Б. П. Константинова
188300 РФ, г. Гатчина, Орлова роща, e-mail: gerashch@pnpi.spb.ru

В работе изучается фазовый переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние в монокристаллических образцах инваров с малым содержанием углерода $(Fe_{0.675}Ni_{0.325})_{1-X}C_X$, где x = 0.001, 0.005, 0.007, при помощи методики измерения линейного и нелинейного отклика намагниченности образца на слабое внешнее переменное магнитное поле [1, 2].

Как известно, вследствие сильного взаимодействия флуктуаций вблизи температуры Кюри T_C ферромагнетик становится существенно нелинейной средой, в которой под воздействием переменного магнитного поля возникают колебания намагниченности на кратных частотах. При этом по измерениям линейного отклика C_1 можно определить соответствующий скейлинговый индекс линейной восприимчивости, а также выявить области температуры, где существенны либо обменное, либо дипольное взаимодействия [3, 4]. По данным измерений нелинейного отклика, а именно, третьей гармоники намагниченности C_3, можно с большой точностью определить температуру фазового перехода T_C, соответствующую максимуму C_3.

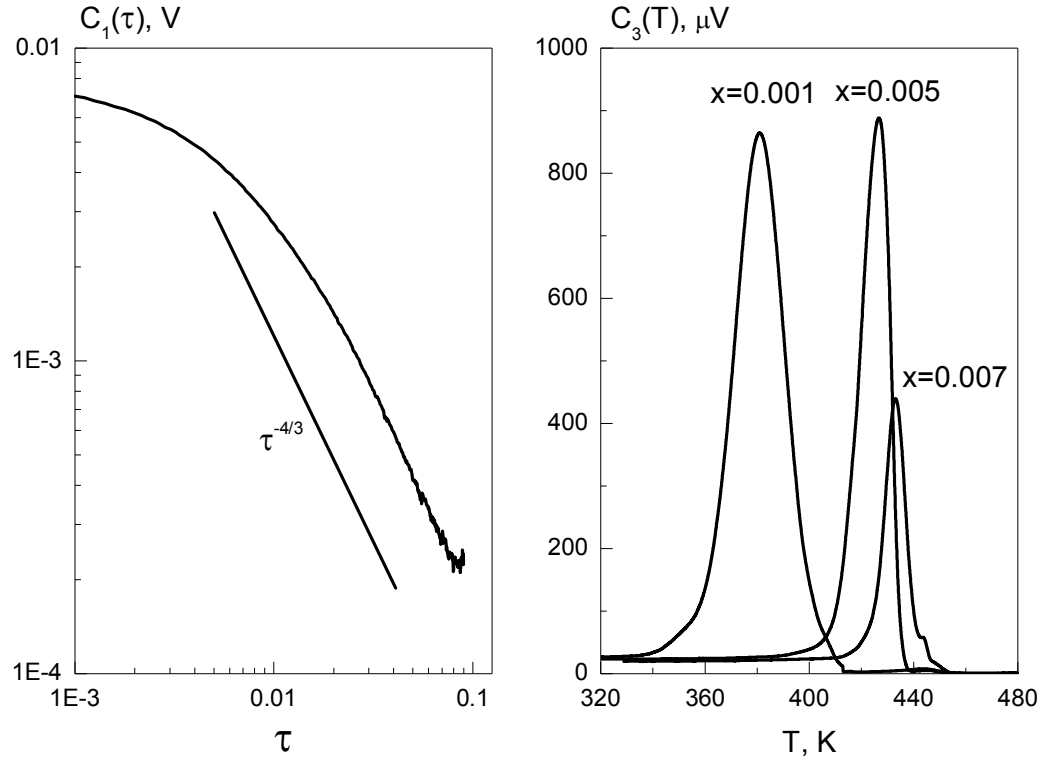


Рисунок 1 – Зависимость первой гармоники от приведенной температуры (слева) и зависимость третьей гармоники от температуры (справа).
Максимум наблюдается при $T=T_C$.

На рис.1 слева приведена зависимость амплитуды первой гармоники намагниченности C_1 от приведенной температуры τ для образца с x = 0.5 %. Видно, что в исследованных инварах имеет место ферромагнитный фазовый переход II рода с критическим индексом восприимчивости -4/3, характерным для обменного взаимодействия, а отклонение в области малых $\tau = (T-T_C)/T_C < 0.01$ связано с влиянием дальнодействующего дипольного взаимодействия, которое определяется влиянием эффектов размагничивания.

На правой части рисунка приведены температурные зависимости амплитуды третьей гармоники $C_3(T)$ для образцов с разным содержанием углерода. Видно, что даже малое добавление в инвар углерода существенно увеличивает температуру Кюри T_C.

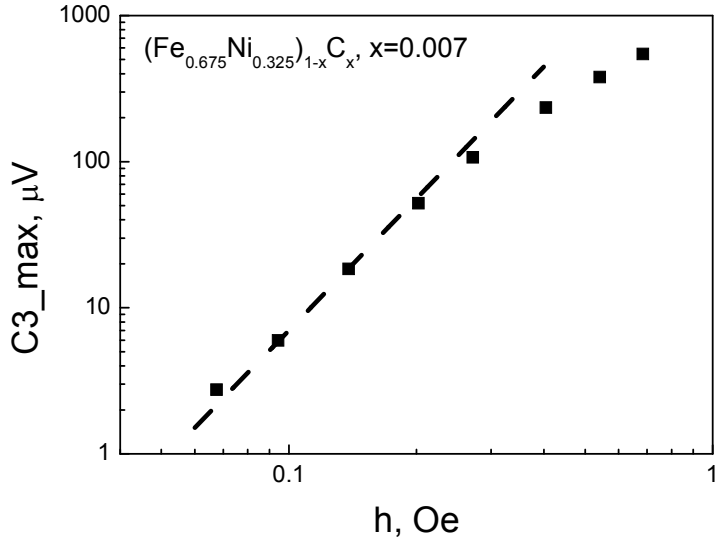


Рисунок 2 – Зависимость максимума третьей гармоники от амплитуды переменного магнитного поля. Точки – экспериментальные данные, штриховая линия – пропорциональность h^3.

Необходимо также отметить высокую чувствительность изученных инваров к внешнему переменному магнитному полю, где критерием слабости поля является зависимость $C_3 \sim h^3$. Как видно на рис. 2, отклонение от кубической зависимости происходит в полях около 0.3 Э (все измерения проводились в нулевом внешнем поле, образец располагался в двойном медно – пермаллоевом экране).

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ проект № 11-02-00474.

[1] И.Д. Лузянин, В.П. Хавронин. ЖЭТФ **87**, 2129 (1984).
[2] И.Д. Лузянин, В.П. Хавронин. ЖЭТФ **94**, 215 (1988).
[3] С.В. Малеев. ЖЭТФ **66**, 1809 (1974).
[4] S.V. Maleev. Soc. Sci. Rev. A. Phys. **8**, 323 (1987).

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ МАГНЕТИТА ИЗ ГЕМАТИТА В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ ЭТИЛАЦЕТАТА

Усенко А.Е., Паньков В.В., Ломоносов В.А.

Белорусский государственный университет, 220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 14,
E-mail: alexandrausenka@mail.ru

Магнетит является одним из наиболее широко востребованных железосодержащих магнитных материалов и в зависимости от степени чистоты, кристалличности и дисперсности находит применение, например, в электронике, в медицине или в обрабатывающей промышленности, выступая в качестве дисперсной фазы при предварительной гравитационной и магнитной сепарации компонентов руд. В Беларуси магнетит на данный момент не производится в промышленном масштабе и является импортируемым материалом. Однако экономически привлекательной может оказаться возможность его получения из железосодержащих отходов металлургических предприятий. Ранее в работах [1, 2] уже была показана возможность получения магнетита Fe_3O_4 из гематита α-Fe_2O_3 путем осуществления механохимической обработки последнего в жидких восстановительных средах при малых парциальных давлениях кислорода. При этом источником α-Fe_2O_3 выступал гранулированный продукт регенерации травильных растворов сталеплавильного производства.

Данная работа посвящена изучению превращения гематита α-Fe_2O_3 в магнетит Fe_3O_4 в инертной газовой фазе в присутствии углеродсодержащего восстанавливающего компонента Согласно работам [3–7], введением углеродсодержащего компонента в шихту, либо непосредственно в газовую фазу, можно достигнуть ускорения восстановления α-Fe_2O_3 в Fe_3O_4 при относительно низких температурах и, как следствие потенциального понижения температуры, уменьшить глубину восстановления Fe_2O_3.

В данной работе проводили исследования влияния температуры и время обжига на трансформацию α-Fe_2O_3 в Fe_3O_4 в зависимости от атмосферы синтеза. Обжиг α-Fe_2O_3 осуществляли в трубчатой печи двумя способами: в инертной среде (N_2) и в восстановительной атмосфере, где роль газа-носителя выполнял N_2, а восстановительная атмосфера создавалась за счет паров этилацетата $CH_3COOC_2H_5$, претерпевающего разложение в реакционной зоне. Температура обжига варьировалась от 200 до 900 °С, время термообработки – от 1 до 12 часов. Время и скорость термообработки задавалась при помощи программируемого терморегулятора. Образование и изменение фазового состава в процессе синтеза контролировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 (Cu-K_α-излучение). Химический состав исходного порошка α-Fe_2O_3 приведен в работе [2]. Микроструктура порошков Fe_2O_3 и Fe_3O_4 определялась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе HitachiS-806. Определение качественного и количественного элементного состава соединений (рентгено-зондовый анализ) осуществлялось на электронном микроскопе JEOL 840 с энергодисперсионным анализатором KEVEX (EDS).

Сравнение степени превращения α-Fe_2O_3 в Fe_3O_4, вычисленной методом количественного РФА, в инертной атмосфере N_2 и восстановительной атмосфере N_2+$CH_3COOC_2H_5$ в зависимости от температуры и длительности обжига позволило установить факт ускорения трансформации гематита в магнетит в парах этилацетата. Из анализа кинетических кривых, приведенных на рисунке 1, видно, что уже при 300 °С в

потоке N_2 в присутствии паров $CH_3COOC_2H_5$ термическое восстановление α-Fe_2O_3 в Fe_3O_4 протекает интенсивнее, чем при 600 °С в потоке N_2.

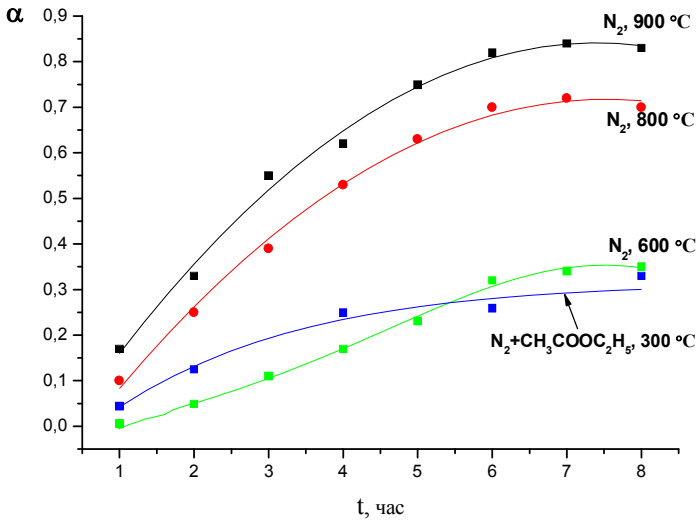


Рисунок 1 – Кинетические кривые реакции восстановления гематита в потоке азота и в парах этилацетата при различных температурах

Вероятно, такая активная интенсификация процесса трансформации Fe_2O_3 в парах этилацетата достигается присутствием гликолевой кислоты в реакционной зоне. В случае контакта с водой, а в работе был приготовлен водный раствор этилацетата, он гидролизуется по реакции (1) с образованием этилового спирта и уксусной кислоты:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + CH_3COOH \quad (1)$$

При этом, в ходе восстановления гематита возможно параллельное протекание окисления уксусной кислоты до гликолевой по уравнению (2):

$$CH_3COOH + O \rightarrow HOCH_2COOH \quad (2)$$

Характер зависимости степени превращения от условий термообработки (рис. 1) для различных температур указывают на параболический характер изменения константы скорости реакции, как в инертной атмосфере, так и в восстановительной. Такой характер изменения скорости имеет место тогда, когда реакционный продукт располагается на внешней периферии частицы и препятствует развитию процесса в кинетической области, переводя его в диффузионно контролируемый процесс. Для расчета констант скоростей реакции при различных температурах наиболее приемлемым оказалось уравнение Яндера $([1-(1-\alpha)^{1/3}]^2=kt)$. Рассчитанные величины констант скоростей реакции в температурном диапазоне 200–350 °С для восстановительной атмосферы и 600–900 °С для инертной атмосферы, и линеаризация уравнения Аррениуса позволили оценить кажущиеся энергия активации процесса восстановления. Значения кажущихся энергий для этих процессов свидетельствуют, что для осуществления процесса восстановления только в токе азота необходимы более высокие температуры термообработки. Поэтому предложенный

восстановитель играет существенную роль в процессе восстановления гематита и снижают температуру проведения реакции.

Условия проведения экспериментов по термическому восстановлению гематита показали, что закалка образцов после термообработки на воздухе приводила к частичному обратному окислению продукта реакции – магнетита – в отсутствие инертной атмосферы. Поэтому во всех кинетических экспериментах образцы после термообработки охлаждались до комнатной температуры вместе с печью в токе азота и парах восстановителя.

На рис. 2 показан пример микроструктуры порошка магнетита, полученного путем восстановления гематита при термообработке в потоке азота с парами этилацетата.

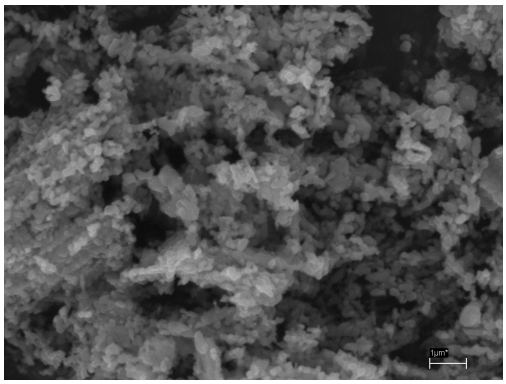


Рисунок 2 – SEM микрофотография порошка магнетита, полученная путем восстановления гематита при T = 400 ^{o}C в течение 2 часов в потоке азота с парами этилацетата

Таким образом, было установлено, что введение в инертную атмосферу этилацетата существенно снижает температуру трансформации гематита в магнетит. Сравнение вычисленные кинетических параметров восстановления магнетита в двух средах подтверждает, что процесс трансформации гематита наиболее интенсивно осуществляется в предложенной восстановительной среде.

[1] В. А. Ломоносов, В. В. Паньков, В. В. Саевич, Л. В. Махнач. Тезисы докладов XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии - 2012» (21-25 мая 2012 г.) Тула - Ясная Поляна – Куликово Поле. М.: Издательство МИТХТ. 330 (2012).

[2] В. А Ломоносов, В. В. Паньков, О. А. Белый, А.С. Панасюгин, С.В. Григорьев. Сборник научных трудов XX юбилейной международной научно-технической конференции «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов» (11-15 июня 2012 г. г.Бердянск). Харьков. 336 (2012).

[3] Jozwiak, W.K., Kascmarek, E., Maniecki, T.R., Maniukewich, W. Applied Catalysis A. **326,** 17 (2007).

[4]. V.S Abdel Halim. Mater. Science and Engineering A **452-453,** 15 (2007).

[5]. K. Piotrowski, K. Mondal, H. Lorethova, L. Stonawski, T. Wiltowski. Int. Journal of Hydrogen Energy. **30,** 1543 (2005).

[6] А. Ю. Крылова, , П. А. Чернавский, А. С. Лядов, С. А. Сагитов, , С. Н. Хаджиев. Журнал физической химии. **85**, 61 (2011).

[7] С. Т. Ростовцев, В. К. Симонов. Ж. «Изв. вузов. Черная металлургия». 5 (1960).

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА КРИТИЧЕСКУЮ ТЕМПЕРАТУРУ МАНГАНИТОВ $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$. СТРУКТУРНЫЙ АСПЕКТ

Ульянов А.Н., Медведев Ю.В.

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина
Национальной академии наук Украины
Украина, Донецк-83114, ул. Р. Люксембург 72, e-mail: a_n_ulyanov@yahoo.com

Сильная корреляция структуры, электронных (транспортных) и магнитных свойств перовскито-подобных манганитов обуславливает их очень высокую чувствительность к внешним воздействиям: изменению температуры, магнитного поля и давления. В частности, наложение внешнего давления может индуцировать структурные и магнитные фазовые переходы, изменять магнитные и электронные свойства манганитов [1-5].

В нашей работе [6] были проведены измерения восприимчивости, χ, манганитов $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$ при давлениях до 0.8 гПа. Приложение внешнего давления изменяло магнитные свойства образцов. Температурные зависимости восприимчивости образца $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$, полученные при различных давлениях, представлены на Рис. 1. При повышении давления зависимости $\chi(T)$ (и температура Кюри, T_C) смещаются в сторону высоких температур. Этот результат находится в соответствии с предсказаниями динамической теории среднего поля [7]. Аналогичным образом изменяются температурные зависимости восприимчивости образцов и с $x>0$.

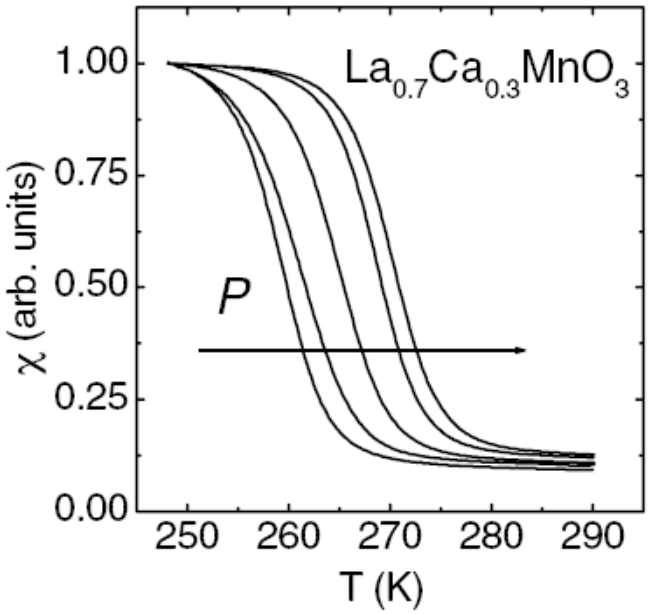


Рис. 1. Температурные зависимости восприимчивости манганита $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$, полученные при давлениях P = 0; 0.2; 0.4; 0.6; и 0.8 гПа (слева направо) [6].

Зависимость T_C от содержания стронция (x) при различных значениях внешнего давления представлена на Рис. 2. Из рисунка видно, что при повышенном давлении (как и при атмосферном давлении [8-9]) в интервале замещений $0.12 \le x \le 0.15$ наблюдается скачок температуры Кюри. В указанном интервале значений x происходит и структурный фазовый переход из орторомбической *Pnma* фазы в ромбоэдрическую $R\bar{3}c$ фазу.

Барический коэффициент, dT_C/dP, является немонотонной функцией величины допирования x (см. Рис. 2). Коэффициент $dT_C/dP \approx 14.0$ и 7.5 К/гПа в орторомбической и ромбоэдрической фазах, соответственно. Значение барического коэффициента, полученного в [6], находится в хорошем соответствии с результатами, полученными при исследовании орторомбических $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ и $La_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ ($dT_C/dP \approx 15.0$ К/гПа) [10], $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ($dT_C/dP \approx 16.0$ К/гПа) [1] и $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ ($dT_C/dP \approx 12.0$ К/гПа) [2] манганитов; и ромбоэдрического манганита $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ($dT_C/dP \approx 5.5$ К/гПа) [11].

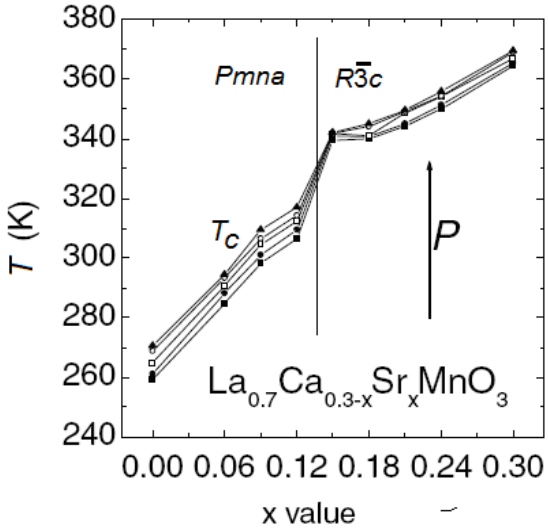


Рис. 2. Зависимость температуры Кюри от величины x при внешних давлениях P = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6 и 0.8 гПа (снизу вверх). Линия разделяет орторомбическую и ромбоэдрическую фазы [6].

Из выше приведенных результатов видно, что барические коэффициента dT_C/dP существенного отличаются в орторомбической и ромбоэдрической фазах, однако, до сих пор не было дано объяснения этому различию. В данном докладе делается попытка осветить этот вопрос.

Мы предполагаем, что различие барического коэффициента dT_C/dP в орторомбической *Pnma* и ромбоэдрической $R\bar{3}c$ фазах обусловлено сложной зависимостью величин связей Mn-O и углов Mn-O-Mn в октаэдрах MnO_6 от давления. А именно, величина связей Mn-O в октаэдрах является различной для различных ориентаций Mn-O связей в орторомбической фазе; в то же время, в ромбоэдрической фазе все Mn-O связи одинаковы. Это хорошо показано на Рис. 3, где представлены результаты нейтронно-дифракционных исследований манганитов $A_{0.7}A'_{0.3}MnO_3$ (A= La, Pr; A'= Ca, Sr, Ba) [7]. В орторомбической *Pnma* фазе связи Mn-O2, отличаются от связей Mn-O1, а в ромбоэдрической фазе все связи Mn-O одинаковы по величине. Мы предполагаем, что внешнее давление по-разному воздействует на различно ориентированные Mn-O связи в *Pnma* фазе. Это приводит к большему значению dT_C/dP коэффициента в *Pnm*a фазе, чем в $R\bar{3}c$ фазе.

Наше предположение аналогично гипотезе, высказанной в работе Козленко с соавторами [2] при исследовании перовскита $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$. А именно, при повышении давления авторы наблюдали частичный переход из ферромагнитной в антиферромагнитную A-фазу. Возможной причиной появления АФМ фазы авторы считают анизотропное одноосное сжатие кислородных октаэдров вдоль оси b орторомбической *Pnma* структуры.

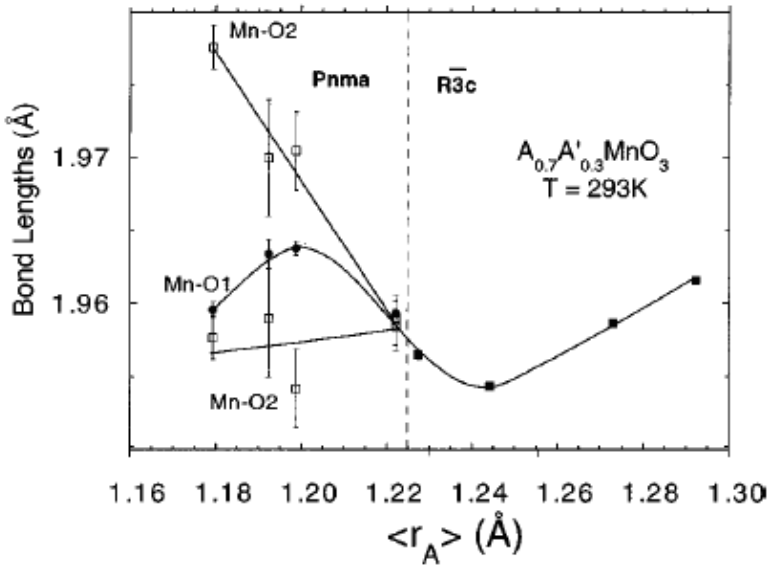


Рис. 3. Длины Mn – O связей октаэдров MnO_6 как функция среднего ионного радиуса $\langle r_A \rangle$ в A–позиции решетки перовскита ABO_3 при температуре 293 К [7]. Пунктирная линия разделяет структурные фазы.

Выводы. Различие барических коэффициентов dT_C/dP в орторомбической и ромбоэдрической фазах обусловлено различием их локальной структуры. А именно, в фазе $R\bar{3}c$ все Mn-O связи одинаковы по величине. В фазе *Pnm*а связи Mn-O в октаэдрах являются различными для различных ориентаций Mn-O связей. Это обуславливает анизотропное одноосное сжатие кислородных октаэдров орторомбической фазы, приводя к большему значению коэффициента dT_C/dP в фазе *Pnma,* чем в фазе $R\bar{3}c$.

[1] J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, J. Blasco, J. García, C. Marquina, P A. Algarabel, Z. Arnold, K. Kamenev, C. Ritter, R. von Helmolt. Phys. Rev. B **54**, 1187 (1996).
[2] Д.П. Козленко, С.Е. Кичанов, В.И. Воронин, Б.Н. Савенко, В.П. Глазков, Е.А. Киселева, Н. В. Проскурина. Письма в ЖЭТФ **82**, 501 (2005).
[3] С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.М. Фита, А.Н. Васильев, A. Maignan, H. Szymczak. Письма в ЖЭТФ **83**, 36 (2006).
[4] I. Fita, R. Szymczak, R. Puzniak, A. Wisniewski, I.O. Troyanchuk, D.V. Karpinsky, V. Markovich, and H. Szymczak. Phys. Rev. B **83**, 064414 (2011).
[5] V. Markovich, I. Fita, R. Puzniak, E. Rozenberg, A. Wisniewski, C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, and G. Gorodetsky Phys. Rev. B **65**, 224415 (2002).
[6] A.N. Ulyanov, I.S. Maksimov, E.B. Nyeanchi, Yu.V. Medvedev, S.C. Yu, N.Yu.Starostyuk and B.Sundqvist. J. Appl. Phys. **91**, 7739 (2002).
[7] P.G. Radaelli, G. Iannone, H.Y. Hwang, S-W. Cheong, J.D. Jorgensen and D.N. Argyriou. Phys. Rev. B **56**, 8265 (1997).
[8] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura. Phys. Rev. B **63**, 024421 (2000).
[9] A.N. Ulyanov, G.V. Gusakov, V.A. Borodin, N.Yu. Starostyuk, A.B. Mukhin. Solid State Commun. **118,** 103 (2001).
[10] J.J. Neumeier, M.F. Hundley, J.D. Thompson, R.H. Heffner. Phys. Rev. B. **52**, 7006 (1995).
[11] Y. Moritomo, A. Asamitsu, Y. Tokura Phys. Rev. **B** 51, 16491 (1995).

PHOTOINDUCED MAGNETIC DEFECT

Tychko O.V.

Taras Shevchenko Kiev National University, Department of Radiophysics
64/13 Volodymyrska str., Kiev, 01601, Ukraine, a.tychko@mail.ru, pasat@univ.kiev.ua

1. An irradiation by linearly polarized radiation of a magnetically ordered m3m photomagnetic medium (PMM) with the negative magnetocrystalline anisotropy (MCA) leads to photoinduced changes of the MCA and occurrence of a photoinduced uniaxial magnetic anisotropy (PMA) [1]. These changes are caused by redistribution of the existing in PMM active (light sensitive and magnetically anisotropic) centers between it's orientationally - nonequivalent sites (ONS). An example of such centers are ions of the transition metals (Fe^{2+} Co^{2+}, Mn^{2+}) in octahedral ("a") -ONS ($i = 1,2,3,4$) of the yttrium - iron garnet. Existence of a symmetry axis at these centers causes the dependence of an electronic optical transitions probability on orientation of a light polarization vector **E.** Local symmetry axis of the "a"- ONS are directed along <111>-directions those are the easy magnetization axes (EMA). The absorption probability W_i^P of an unit intensity radiation by the centre in *i*-type "a"-ONS is given by $W_i^P = a_0\,[1+B\ cos^2\psi_i]$, where ψ_i is an angle between the symmetry axis of the *i*-type "a"- ONS and vector **E**; a_0 and B are the phenomenological constants. Transition probability W_i of the centre from *i*-type "a"-ONS in one of three other "a"-ONS is equal to sum of probabilities of photoinduced $W_P = KIW_i^P$ and thermoactive $W_T = \nu_1 \exp(-E_{a1}/kT) + \nu_2\, exp(-E_{a2}/kT)$ transitions, where K is a transition probability from light excited state to another "a"-ONS, I is a light intensity, E_{a1} and E_{a1} is a low and a high-temperature activation energy of the thermoactive transitions respectively, ν_1 and ν_2 are the respective frequency factors, T is a PMM temperature,. Dependence W_P from I causes a formation in the PMM irradiated volume a photoinduced magnetic defect (PMD) [2], - a volume with photoinduced spatially inhomogeneous energy distribution of magnetic anisotropy (MA). Formation of a new magnetic phase nuclei is possible in this PMD volume. In this paper the features of PMD formation in the m3m PMM with negative cubic MCA are studied at various intensity distribution $I = = I_0 I_V$ $I_0 I_S(x',z')\ exp(-\alpha y')$ in the irradiated PMD volume, where I_0 and I_V is a radiation intensity at light spot centre on a surface and a function describing its distribution in the PMM irradiated volume respectively, x', z' and y' are Cartesian coordinates in the light spot cross section and a direction of light propagation, $I_S(x',z')$ is a function describing the light intensity in the PMM surface, α is an optical absorption of the PMM material. Results are obtained for radiation with the homogeneous ($I_S(x',z')$=const), linear ($I_S(x',z')=\{1-\Lambda r'\}$, where Λ is a distribution parameter) and nonlinear ($I_S(x',z')= exp\{-r'^2/R_0^2\}$, where R_0 is a spot radius in its cross section at $I_S=1/e$) intensity distribution in the light spot cross section of a circular and an elliptic shape on the PMM surface.

2. The centers inhomogeneous distribution between "a"-ONS takes place only at $KIW_i^P \geq W_T$. Then the minimal light intensity at PMD boundary is defined by a term $I_{V\,min}=[\nu_1 exp\{-E_{a1}/kT+\nu_2\, exp\{-E_{a2}/kT\}\}]/a_0 I_0 K[1+B cos^2(\psi_i)]$ and linear PMD dimensions accordingly in the spot cross section R_D and along a light propagation direction L_D are determined

by a requirement $I_V = I_{V\,min}$.

For the round ($R_r^{'2} = x_r^{'2} + z_r^{'2}$ where $R_r^{'}$ is a light spot radius in the PMM surface) shape spot and various distributions $I_S(x`,z`) = I_S$ the PMD dimensions are equal:

a) $I_S = 1$ and 0 at $r' \le R_r^{'}$ и $r' > R_r^{'}$ respectively, where $r'^2 = x'^2 + z'^2$: $R_D^U = R_r^{'}$; $L_D^U = -(\alpha^{-1}) \ln[I_{V\min}]$

b) $I_S = \{1 - \Lambda r'\}$ and 0 at $r' \le R_r^{'}$ и $r' > R_r^{'}$ respectively:

$$R_D^L = (\Lambda^{-1})[1 - I_{V\,min}\, exp(\alpha y')],\ L_D^L = -(\alpha^{-1})\, ln[I_{V\,min}/(1 - \Lambda r')]\ (r' \le R_r^{'});$$

c) $I_S = exp\{-r'^2/R_0^2\})$: $R_D^G = R_0\sqrt{-ln[I_{V\,min}\, exp(\alpha y')]}$; $L_D^G = -(\alpha^{-1}) ln[I_{V\,min}\, exp(r'^2/R_0^2)]$.

For the elliptic ($R_e^{'2} = b^2/(1 - \varepsilon^2 cos^2\varphi')$, ε is an ellipse eccentricity, b is a ellipse small axis, φ' is a polar angle) shape spot the PMD dimensions are equal:

a) $I_S = 1$ and 0 at $r' \le R_e^{'}$ и $r' > R_e^{'}$, where $r'^2 = x'^2/(1 - \varepsilon^2 cos^2\varphi')$: $R_D^U = R_e^{'}$, $L_D^U = -ln(I_{V\min})/\alpha$;

b) $I_S = \{1 - \Lambda r'\}$ and 0 accordingly at $r' \le R_e^{'}$ and $r' > R_e^{'}$: $R_D^{Ls} = (\Lambda^{-1})\sqrt{1 - \varepsilon^2 cos^2\varphi'}(1 - I_{V\,min}\, exp\{\alpha y'\})$,

$$L_D^L = (\alpha^{-1})\, ln\left\{I_{V\,min}\sqrt{1 - \varepsilon^2 cos^2\varphi'}/\left(\sqrt{1 - \varepsilon^2 cos^2\varphi'} - \Lambda x'\right)\right\}\ (x' \le b);$$

c) $I_S = exp\{-r'^2/R_{0E}^2\}$: $R_D^{Gs} = R_{0E}\sqrt{(\varepsilon^2 cos^2\varphi' - 1) ln[I_{V\,min}\, exp(\alpha y')]}$, $L_D^G = = -(\alpha^{-1}) ln[I_{V\,min}\, exp(x'^2/R_{0E}^2)]$.

PMD volume V_D does not depend on an irradiation duration t and is defined by the irradiation conditions (focusing degree and intensity distribution $I_S(x`,z`)$), PMM material properties and temperature T. Optimum selection of values I_0 and T allows to generate PMD as much as small (in a limit - dotted) dimensions in anyone PMM.

3. For radiation with a wave vector $\mathbf{k_0}$, the polarization vector **E** and a magnetization vector **M,** directed accordingly along <$\bar{1}\bar{1}0$>-, <$\bar{1}11$>- and <$\bar{1}1\bar{1}$>-directions the PMA energy density e_P looks like: $e_P = G(I,t)\Theta(I,t)$,

$$G(I,t) = G_{max}[1 - (9A_0 + 7B)exp\{-(9A_0 + B)I_V t/3\tau_0\}\times$$
$$\times[(4n_0^E - (9A_0 + B)/(9A_0 + 7B))exp\{-2BI_V t/\tau_0\} + 2(3n_{j0}^M + n_{i0}^E - 1)]/6B] \quad (1),$$

$$\Theta(I,t) = \alpha_1\alpha_2 - \alpha_3(\alpha_2 - \alpha_1)G_{max}[1 - (9A_0 + 7B)exp\{-(A_0 + B)I_V t/3\tau_0\}\times$$
$$\times(4n_{i0}^E - (9A_0 + B)/(9A_0 + 7B))exp\{-2BI_V t/\tau_0\}/6B - (3n_{j0}^M + n_{i0}^E - 1)]/G(I,t) \quad (2),$$

where $G(I,t)$ is a PMA constant, $\Theta(I,t)$ is a function describing an angular dependence of PMA energy density, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ are direction cosines of the vector **M** concerning crystallographic <100>-, <010>-, <001>-directions respectively, $\tau_0 = 9/4a_0 KI_0$; $G_{max} = -4\bar{\lambda}NB/3(9A_0 + 7B)$, $A_0 = 1 + \nu_1 exp(-E_{a1}/kT) + \nu_2 exp(-E_{a2}/kT)$, $\bar{\lambda}$ is a spin - orbital interaction constant, N is a total centers quantity, t is an irradiation duration, n_{i0}^E or n_{j0}^M and n_{10}, n_{40} are the initial centers occupancy densities in "a"-OHB with local symmetry axes in (110)-plane ($i, j = 2,3; i \ne j$), coinciding or close to the directions of **E** or **M**, and coming out of (110)-plane respectively. Polar θ and azimuth φ angles of the magnetization vector **M** are counted off crystallographic <$\bar{1}11$>- and <$\bar{1}\bar{1}2$>-directions respectively.

Analysis of relations (1) and (2) shows that character of the e_P change depends on the MA medium in the initial state. For PMM with initial MCA an occurrence and change of PMA during an irradiation removes initial EMA degeneration and chooses an axis of the easiest magnetization (AEM): orientation of the PMA and AEM axes are collinear with vector **E** during all time

$t\,(0<t<\infty)$ irradiation and the PMA constant is monotonously increased in PMD arbitrary point with growth t from zeroth to the peak values. At PMM irradiation with initial MCA and PMA a nonmonotonic change of a constant G takes place. It decreases from maximal G_{max} to minimal G_{min} values at $0<t\le t_0$ and increases from G_{min} up to G_{max} at $t_0\le t<t_0^{'}$ in the PMD any point. Simultaneously the PMA initial axis is reoriented from an initial direction to the **E** direction**,** continuously passing through all directions in (110)-plane. At $t=t_0$ the PMA axis is coincided with $<\bar{1}\bar{1}0>$-direction and both EMA in (110)-plane becomes equal-energy. Subsequent irradiation ($t>t_0$) leads to change AEM orientation from initial to **E** direction. Value of t_0 depends on I and changes in a range $0{,}348\,\tau_0\le t\le 12.59\,\tau_0$ in the PMD different point.

4. Independently of MA initial state, $I_S(x',z')$ and spot shape on the PMM surface in the PMD volume the local region with orientations of the **M** vector and AEM along different EMA in (110)-plane is formed. Such region is the region with a metastable state of magnetization (RMM). It is appeared at t=0 or at t=$0{,}348\,\tau_0$ in the PMM with initial MCA or MCA and PMA respectively. At the moment t=$0{,}348\,\tau_0$ of irradiation of the PMM with MCA and PMA the constant G achieves the minimal value at r_0 or r_e in spot cross section accordingly for the round or elliptic spot shape and $y_0^{`}$ along a direction of the light propagation. Therefore RMM boundaries are determined by solutions of the equations $\partial G(I,t)/\partial r'=0$; $\partial G(I,t)/\partial y'=0$. Then $r_0^{`U}=R_D^U$ at $I_S(x`,z`)=const$,
$r_0^L=\Lambda^{-1}\left[1+\tau_0\,ln\left\{2(9A_0+B)(3n_{j0}^M+n_{i0}^E-1)/(9A_0+7B-4n_{i0}^E(9A_0+7B))\right\}/2Bt\,exp\{-\alpha y`\}\right]$ and
$r_e^L=\widetilde{\Lambda}^{-1}\left[1+\tau_0\,ln\left\{2(9A_0+B)(3n_{j0}^M+n_{i0}^E-1)/(9A_0+7B-4n_{i0}^E(9A_0+7B))\right\}/2Bt\,exp\{-\alpha y`\}\right]$ at $I_S=\{1-\Lambda r'\}$,
$r_e^G=\widetilde{R}_0\sqrt{-ln\left[-\tau_0 ln\left\{2(9A_0+B)(3n_{j0}^M+n_{i0}^E-1)/(9A_0+B-4n_{i0}^E(9A_0+7B))\right\}/2Bt\,exp\{-\alpha y`\}\right]}$ and
$r_0^G=R\sqrt{-ln\left[-\tau_0 ln\left\{2(9A_0+B)(3n_{j0}^M+n_{i0}^E-1)/(9A_0+B-4n_{i0}^E(9A_0+7B))\right\}/2Bt\,exp\{-\alpha y`\}\right]}$ at $I_S=exp\{-r'^2/R_0^2\}$,
$y_0=y_e=-\alpha^{-1}ln\left[-\tau_0 ln\left\{2(9A_0+B)(3n_{j0}^M+n_{i0}^E-1)/(9A_0+B-4n_{i0}^E(9A_0+7B))\right\}/2I_S Bt\right]$ for any of the mentioned intensity distribution $I_S(x`,z`)$. where $\widetilde{\Lambda}=\Lambda/\sqrt{1-\varepsilon^2\cos^2\varphi`}$, $\widetilde{R}_0=R_0\sqrt{1-\varepsilon^2\cos^2\varphi`}$.

At irradiation the PMM with initial MCA the RMM volume $V_0=V_D$ for any irradiation moment ($0<t<\infty$). Independently of the $I_S(x',z')$ and spot shape in surface of the PMM with initial MCA and PMA the RMM volume are increased with irradiation duration from V_0=0 at t =$0{,}348\,\tau_0$ to $V_0=V_D$ at t=$12.59\,\tau_0$. A mean value $\overline{G}_P=(V_0)^{-1}\iiint_{V_0}G(x',y',z')dx'dy'dz'$ of the PMA constant in the V_0 increases from zeroth or minimal value at t=0 or t=$0{,}348\,\tau_0$ to G_{max} at $t\to\infty$ in the PMM with initial MCA or MCA and PMA respectively. For mentioned $I_S(x',z')$ and spot shapes it is changed only a variation rate of the RMM volume and the mean value of the PMA constant.

[1] V.F. Kovalenko, D.G. Makarov, O.V. Tychko. J.Alloys and Compound. **369**, 222 (2004).
[2] V.F. Kovalenko, D.G. Makarov, O.V. Tychko. Ukr.phys.journ. **47**, 1072 (2002)

СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ (x=0–1.2)

[1]Труханов А.В., [2]Турченко В.А., [2]Бобриков И.А., [1]Труханов С.В.

[1]ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, e-mail: truhanov86@mail.ru
[2]Объединенный институт ядерных исследований,
141980 РФ, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри 6, e-mail: vitalja-turchenko@rambler.ru;

Бариевые и стронциевые гексаферриты ($BaFe_{12}O_{19}$ и $SrFe_{12}O_{19}$), а также твердые растворы на их основе, допированные различными ионами (Al, Sc, Ga и др.) привлекают внимание исследователей [1,2] благодаря своим уникальным физическим свойствам. Магнитоактивные ионы Fe^{3+}, в гексаферритах, расположены в узлах, которые имеют октаэдрическое ($4f_2$, 2a, 12k), тетраэдрическое ($4f_1$) и бипирамидальное (2b) кислородное окружение [1]. Значения константы энергии анизотропии таких материалов превосходит значения феррит-гранатов на два порядка [2], что уже создало предпосылки для их практического применения. Гексагональные ферриты успешно применяются в дециметровой и сантиметровой области поглощения электромагнитного излучения (электромагнитная совместимость устройств микроэлектроники и радиоаппаратуры, технология «СТЭЛС» и т.д.). Изменение химического состава, среднего размера кристаллита, анионной стехиометрии и площади поверхностного слоя может смещать пик области поглощения и ее интенсивность. Считается, что магнитные потери ферритовых радиопоглощающих материалов (РПМ) вызваны процессами резонанса доменных границ (РДГ), приводящим к оттоку внешней электромагнитной энергии благодаря переаспределению энергии между электронами, образующими доменные границы. Потери на более высоких частотах обусловлены естественным ферромагнитным резонансом (ЕФМР). Зачастую частоты РДГ и ЕФМР в ферритах близки, что может способствовать расширению интервала поглощения. Для этого требуется снижать частоту РДГ и повышать частоту ЕФМР [3]. Применение гексагональных ферритов с высокой степенью кристаллической и магнитной анизотропии позволяет осуществлять частотно-селективное поглощение электромагнитного излучения (ЭМИ) путем управления частотой естественного ферромагнитного резонанса ферритов (при изменении величины константы кристаллографической магнитной анизотропии путем концентрационного замещения). Проведенные ранее исследования гексагонального бариевого феррита показали, что он является диэлектриком, в котором преобладает короткодействующий косвенный обмен Крамерса-Андерсона между магнитоактивными ионами железа через анион кислорода т.е. парный обменный интеграл зависит от углов и расстояний Fe-O-Fe [4]. Вследствие сильного подрешеточного обмена в соединении формируется коллинеарное ферримагнитное упорядочение с температурой Кюри 733 К [5]. Управлять функциональными свойствами данных материалов возможно посредством изменения числа магнитных связей ионов железа, например введением диамагнитных ионов Al, Sc, Ga и др. Тогда, в зависимости от степени легирования и температуры твердые растворы гексаферритов способны претерпевать фазовые переходы, сопровождающиеся различным типом упорядочений [6,7]. В значительно меньшей степени уделялось внимание гексаферритам как перспективным мультиферроикам [8]. Совсем недавно, значительная сегнетоэлектрическая поляризация была обнаружена в керамике $PbFe_{12}O_{19}$ [9] и $BaFe_{12}O_{19}$ [8] с гексагональной структурой, при наличии коллинеарного ферримагнитного упорядочения. Целью данной работы является установление закономерностей влияния замещения ионов

железа диамагнитными ионами алюминия на изменения кристаллической структуры и температуры Кюри в поликристаллических составах $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ (x=0–1.2). Исследования кристаллической и магнитной структуры, а также магнитных свойств этих составов необходимы для установления природы механизмов формирования их ферроэлектрических, сегнетоэлектрических и поглощающих свойств, а также анализа связей спиновой подсистемы со структурной, орбитальной и зарядовой подсистемами. Такое исследование важно и с практической точки зрения, так как бариевые ферриты, в отличие от уже известных мультиферроиков ($BiFeO_3$, $YMnO_3$), проявляют коллинеарное ферримагнитное упорядочение и значительную сегнетоэлектрическую поляризацию в области комнатных температур.

Все исследуемые поликристаллические образцы $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ (x=0–1.2) были получены стандартным методом твердофазного синтеза при температурах 1200°C-1300°C Фазовый состав и тип кристаллической структуры определяли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М в Cu-Kα – излучении. Уточнение кристаллической структуры проводили методом времяпролетной нейтронографии на фурье дифрактометре высокого разрешения (ФДВР) – ОИЯИ (Дубна). Температура Кюри была определена пандероматорным методом в диапазоне температур 300–800 К. Согласно данным рентгеновской и нейтронной дифракции, рассчитанных методом Ритвельда в программе FullProf, в исследованных поликристаллических образцах кроме основной гексагональной фазы ($P6_3/mmc$), принадлежащей бариевым ферритам содержится незначительное количество фазы оксида железа Fe_2O_3 (R-3c) (рисунок 1) – что является результатом незначительного растворения $BaO*Fe_2O_3$ (тетрагональная решетка) в гексаферрите М-типа (рисунок 2) - $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$. И как следствие - наличие незначительного количесвта гематита по отношению к стехиометрическому составу.

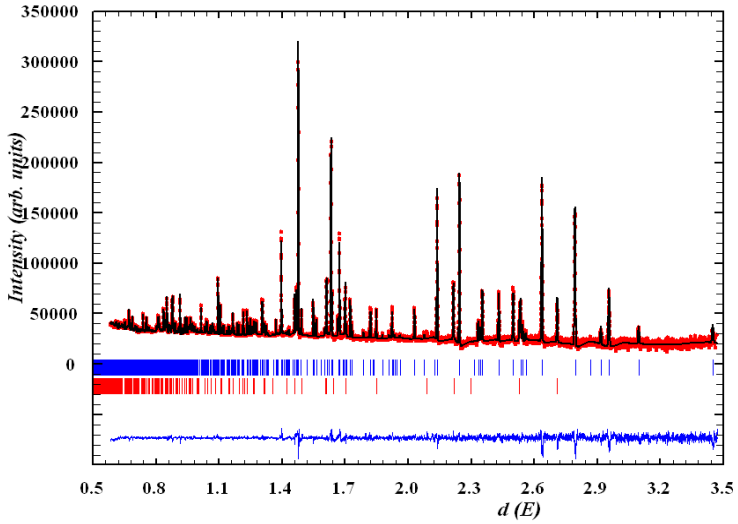


Рисунок 1 – Порошковая нейтронограмма состава $BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19}$ (T=750 K)

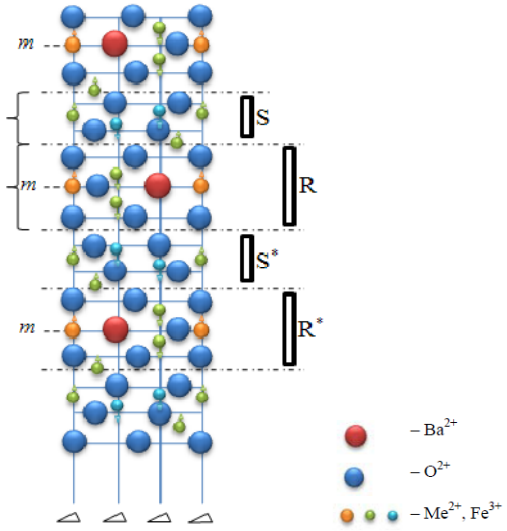


Рисунок 2 - Сечение структуры гексагонального феррита М-типа зеркальной плоскостью

Данный факт (примесное фазообразование) может быть исключен введением при синтезе небольшого количества (0,4% мол.) BaO.

С ростом концентрации ионов алюминия наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки (рисунок 3), что объясняется замещением ионов Fe^{3+} (r= 0,067 нм) ионами Al^{3+} с меньшим ионным радиусом (r= 0,057 нм).

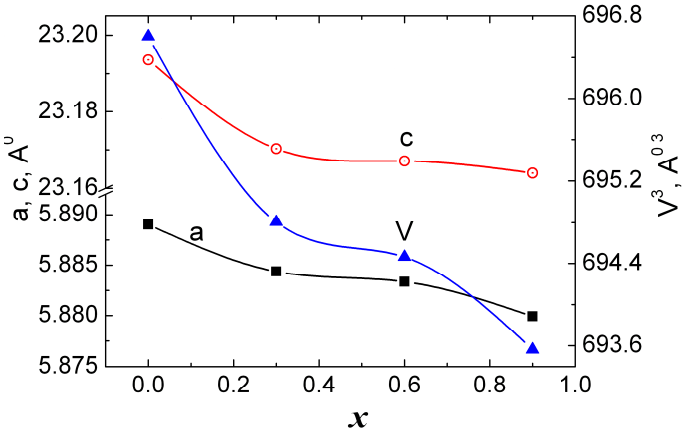


Рисунок 3 – Концентрационные зависимости изменеия параметров (a, c) и объема (V) элементарной ячейки в ряду твердых растворов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ (x=0–0.9)

Значения температуры Кюри (рисунки 4-5) уменьшаются (от 705 К до 670 К) в ряду твердых растворов с увеличением концентрации ионов Al^{3+} (от x=0.1 до x=1.2 соотвественно), что указывает на ослабление дальнего порядка обменных взаимодействий.

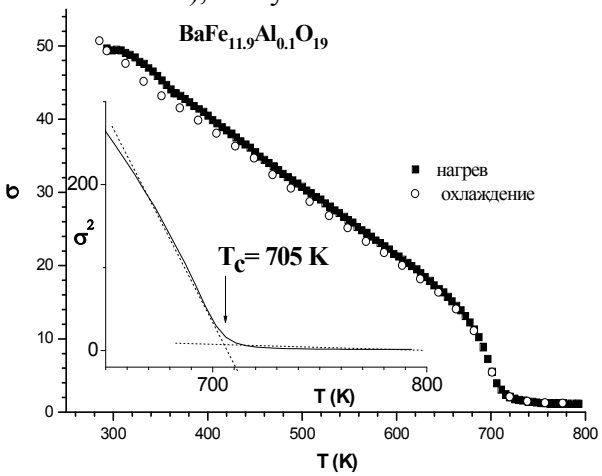


Рисунок 4 – Температурная зависимость удельной намагниченности $BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19}$ (на вставке – температура Кюри)

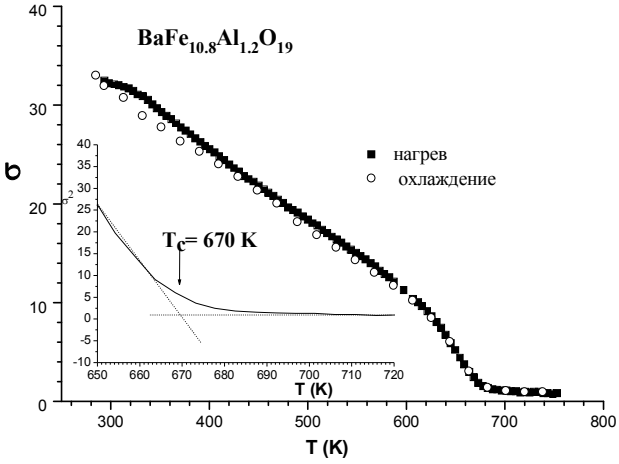


Рисунок 5 - Температурная зависимость удельной намагниченности $BaFe_{10.8}Al_{1.2}O_{19}$ (на вставке – температура Кюри)

Это может быть следствием фрустрации магнитной структуры гексагональных ферритов из-за диамагнитного замещения при сохранении кристаллической структуры и коллинеарности в направлении векторов магнитных моментов.

[1] L.H. Brixner. J. Am. Chem. Soc. 81, 15, 3841 (1959).
[2] А.А. Безлепкин, С.П. Кунцевич. ФТТ 45, 11, 2048 (2003).
[3] С.Б. Меньшова, Э.В. Лапшин, С.Б. Бибиков и др. Техн. Науки. Машиностроение и машиноведение, 3, 15, (2010).
[4] Дж. В. Гуденаф, Магнетизм и химическая связь, Металлургия, Москва, (1968).
[5] Н.Н. Ефимова, Автореферат канд. Диссертации, Харьков, (1977).
[6] F.-Z. Mou, J.-G. Guan, Z.-G. Sun, X.-A. Fan, G.-X. Tong. J.Solid State Chem. 183, 736 (2010).
[7] А.А. Безлепкин, С.П. Кунцевич, В.И. Костюков. Вісн. ХНУ.Сер. Фізика 14, 915, 79 (2010).
[8] Xiuna Chen, Guolong Tan arXiv:1201.3963 : Condensed Matter (2012).
[9] Tan, G. L.; Wang, M.; J. Electroceramics 2011, 26, 170.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА B8 В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ АНТИМОНИДА МАРГАНЦА

Дымонт В.П., Митюк В.И., Ткаченко Т.М.

НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, П. Бровки, 19, Минск 220072, Беларусь

Антимонид марганца состава $Mn_{1+x}Sb$ ($0 \le x \le 0.22$) со структурой типа B8 и твердые растворы на его основе интересны с научной и практической точек зрения, так как при одинаковой кристаллической структуре они способны проявлять самые разные магнитные свойства. Такие твердые растворы находят применение в качестве материалов для магнитооптической записи информации, электродов литиевых аккумуляторных батарей, термодатчиков [1-4].

Целью данной работы было получение и исследование новых функциональных материалов – твердых растворов со структурой типа B8 – на основе антимонида марганца.

В работе получены твердые растворы со структурой типа B8 на основе антимонида марганца с медью, цинком, алюминием и кремнием: (1) $Mn_{1.1-x}Cu_xSb$ и $Mn_{1.1-x}Zn_x$ Sb, $x \le 0.10$ – синтезированы методом обычной твердофазной реакции [5]; (2) твердые растворы $Mn_{1.5-x}Cu_xSb$ ($x \le 0.30$) и $Mn_{1.5-x}Zn_xSb$ ($x \le 0.10$) получены в две стадии – твердофазная реакция + термобарическая обработка. Это позволило увеличить содержание меди до 30 ат. %, но не повлияло на содержание цинка [6]; (3) твердые растворы $Mn_{1.1}Sb_{1-y}Al_y$, $y \le 0.20$ и $Mn_{1.1}Sb_{1-y}Si_y$ $y \le 0.10$ получены также твердофазной реакцией. Все полученные материалы были исследованы на фазовый состав методом рентгенофазового анализа при комнатной температуре. Магнитные измерения проведены по методу Фарадея в поле 8.6Т и температурном диапазоне 77 К–700К, полученные характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1. Структурные и магнитные характеристики твердых растворов на основе антимонида марганца со структурой типа B8.

Состав	*a* [Å]	*c*[Å]	σ [emu/g]	T_C [K]
$Mn_{1.1}Sb$	4.157	5.757	99.7	520
$MnZn_{0.1}Sb$	4.150	5.758	97.9	570
$MnCu_{0.1}Sb$	4.133	5.770	97.8	590
$Mn_{1.2}Sb$	4.197	5.723	92.9	540
$Mn_{1.1}Zn_{0.1}Sb$	4.175	5.726	90.2	570
$Mn_{1.1}Cu_{0.1}Sb$	4.164	5.775	90.5	580
$Mn_{1.5}Sb$	4.281	5.648	26	230
$Mn_{1.4}Zn_{0.1}Sb$	4.302	5.656	27	260
$Mn_{1.3}Cu_{0.2}Sb$	4.236	5.674	44	350
$Mn_{1.2}Cu_{0.3}Sb$	4.243	5.671	38	450*
$Mn_{1.1}Si_{0.1}Sb_{0.9}$	4.167	5.742	93	470
$Mn_{1.1}Al_{0.1}Sb_{0.9}$	4.177	5.734	88	465

Для уточнения особенностей структуры и магнитных свойств, все твердые растворы были исследованы методом эффекта Мессбауэра при азотной (77K) и комнатной (293K) температурах. Эксперимент проводился в обычной геометрии прохождения с источником резонансного гамма–излучения $^{57}Fe(Rh)$. При 293К спектры твердых растворов антимонида

марганца с медью и цинком представляют собой магнитно расщепленные линии. Исключением являются спектры полученных под давлением $Mn_{1.5}Sb$ и $Mn_{1.4}Zn_{0.1}Sb$, которые представляют собой квадрупольные дублеты. Уточненные мессбауэровские параметры, рассчитанные по программе Recoil, приведены в таблице 2. При 77K мессбауэровские спектры твердых растворов с медью или цинком магнитно расщеплены. Полученные мессбауэровские данные подтвердили наличие двух различных величин магнитных моментов атомов металла в антимониде марганца со структурой типа B8, а также в твердых растворах на его основе. В литературе встречаются расхождения по данному вопросу. Магнитно расщепленные спектры исследуемых образцов хорошо описываются в модели двух секстетов, то есть в предположении двух различных величин магнитных полей H_{eff} на ядрах атомов железа. Это означает наличие в твердых растворах на ядрах двух различных величин магнитных моментов атомов, создающих эти сверхтонкие поля.

Таблица 2. Параметры ^{57}Fe мессбауэровских спектров при комнатной температуре.

	Магнитные подспектры				Немагнитные подспектры		
Состав	ИС,мм/с	КР, мм/с	H_{eff}, Т	W, мм/с	ИС,мм/с	КР,мм/с	W, мм/с
$Mn_{1.1}Sb$	(1)0.50 (2)0.55	0.19 –0.10	6.1 8.2	0.21 0.17			
$MnZn_{0.1}Sb$	(1)0.49 (2)0.53	0.20 –0.11	6.1 8.0	0.22 0.16			
$Mn_{1.05}Cu_{0.05}Sb$	(1)0.44 (2)0.51	0.33 –0.12	6.3 7.8	0.33 0.15			
$Mn_{1.5}Sb$					0.41	0.41	0.15
$Mn_{1.4}Zn_{0.1}Sb$					0.41	0.39	0.15
$Mn_{1.2}Cu_{0.3}Sb$	(1) 0.32 (2)0.44	–0.10 –0.09	1.8 4.8	0.14 0.22	(1)0.39 (2)0.32	0.55 0.13	0.19 0.16
$Mn_{1.1}Si_{0.1}Sb_{0.9}$	(1)0.39 (2)0.42	–0.28 –0.20	5.8 8.5	0.19(fix) 0.19(fix)	0.14	0.35	0.17(fix)
$Mn_{1.1}Al_{0.1}Sb_{0.9}$	(1)0.47 (2)0.78	–0.30 –0.24	5.1 6.3	0.19(fix) 0.19(fix)	0.34	0.46	0.17(fix)

Мессбауэровские спектры твердых растворов типа B8 в твердых растворах, содержащих медь или цинк, хорошо описываются в модели двух магнитных секстетов с практически равными относительными вкладами. Это может быть следствием перераспределение атомов металла по структурно неэквивалентным позициям. Если предположить, что атомы замещающего металла предпочтительнее внедряются в тригонально-бипирамидальные позиции структуры, а не статистически распределяются по обоим типам позиций, то вклады подспектров в общий спектр будут соответствовать реальному соотношению распределения атомов по позициям, а не формульному коэффициенту x. Такая трактовка мессбауэровских результатов позволяет объяснить наблюдаемое для $MnZn_{0.1}Sb$ и $MnCu_{0.1}Sb$ небольшое повышение удельной намагниченности и температуры Кюри относительно этих параметров исходного антимонида марганца состава $Mn_{1.1}Sb$. Если считать, что немагнитные атомы Cu или Zn занимают преимущественно тригонально-бипирамидальные позиции, то доля магнитных атомов в этой подрешетке снижается. Считается, что атомы металла в октаэдрической подрешетке взаимодействуют по ферромагнитному типу, а атомы этой подрешетки взаимодействуют с атомами металла к тригонально-бипирамидальной подрешетке антиферромагнитно. Очевидно, что замещение

магнитных атомов в тригонально-бипирамидальной подрешетке на немагнитные снижает антиферромагнитную составляющую и приводит к небольшому росту намагниченности твердого раствора.

Магнитные поля на ядрах атомов ^{57}Fe в твердых растворах антимонида марганца с медью и цинком зависят от процедуры получения твердого раствора. Если твердый раствор получен под действием высоких температур и давлений, то поля на ^{57}Fe слабее, чем в твердых растворах, полученных обычной твердофазной реакцией. Твердые растворы, полученные термобарической обработкой, находятся в метастабильном состоянии, что отражается на силе межатомных магнитных взаимодействий.

В твердых растворах антимонида марганца с алюминием и кремнием $Mn_{1.1}Sb_{1-y}Al_y$ ($0<y\leq0.2$) и $Mn_{1.1}Si_{0.1}Sb_{0.9}$ атомы Si или Al замещают атомы металлоидной подрешетки – атомы Sb [7]. Мессбауэровские спектры этих твердых растворов интерпретируются в модели трех подспектров, что соответствует трем различным состояниям атомов Fe, связанным с его локальным окружением. Два подспектра из трех являются магнитно расщепленными с различными величинами соответствующих сверхтонких полей. Наличие этих подспектров соответствует двум различным матнитым состояниям атома железа в растворах и может быть интерпретировано аналогично состоянию атомов железа в медь- и цинксоержащих растворах. Наличие же в спектрах MnSb(Al) и MnSb(Si) третьего подспектра – квадрупольно расщепленной линии – означает, что часть атомов железа находится в немагнитном состоянии. Наиболее вероятной причиной представляется следующее. Магнитные взаимодействия между атомами металлов Mn(Fe) в окта подрешетке осуществляются по ферромагнитному типу, при этом в косвенном обменном взаимодействии участвуют атомы сурьмы. В случае твердых растворов антимонида марганца с кремнием или алюминием, эти немагнитные атомы замещают атомы сурьмы в металлоидной подрешетке и таким образом блокируют магнитные взаимодействия на ближайших к ним атомах металла. Проявлением такого немагнитного состояния атома металла в мессбауэровском спектре $Mn_{1.1}Sb_{1-y}Al_y$ либо $Mn_{1.1}Si_{0.1}Sb_{0.9}$ и является третий, немагнитный подспектр.

Таким образом, в работе на базе антимонида марганца со структурой типа B8 получены твердые растворы составов: $Mn_{1.1-x}Cu_xSb$ и $Mn_{1.1-x}Zn_x$ Sb ($x\leq0.10$), $Mn_{1.5-x}Cu_xSb$ ($x\leq0.30$) и $Mn_{1.5-x}Zn_xSb$ ($x\leq0.10$), $Mn_{1.1}Sb_{1-y}Al_y$ ($y\leq0.20$) и $Mn_{1.1}Sb_{1-y}Si_y$ ($y\leq0.10$). Выполнены структурные, магнитные и мессбауэровские исследования. Показано, что атомы Cu и Zn предпочтительнее замещают атомы металла в тригонально-бипирамидальных позициях структуры типа B8, а атомы Al и Si замещают атомы металлоида. Введение в состав антимонида марганца меди или цинка существеннее сказывается на величине намагниченности и температуре Кюри, чем замещение алюминием или кремнием.

[1]Vaughey; John T. Fransson; Linda M. L.; Thackeray; Michael M. Negative electrodes for lithium cells and batteries: United States Patent: 6,855,460 (2005).

[2] C.M.Ionica, P.E.Lippens, J.O.Fourcade, J-C Jumas. Journal of Power Sources **146**, 478 (2005)

[3] H.Meng, H.S.Lim, C.K.Ong, Y.P.Feng, and Z.Yang. Phys.Stat.Sol (a) **181**,479 (2000)

[4] Mitsiuk, V.I., Ryzhkovskii, V.M., and Tkachenka,T.M., Magnetic material, BY Patent №11937 (2009)

[5] Mitsiuk, V.I., Rizhkovskii, V.M., and Tkachenka, T.M. J. Alloys Comp., **467,** 268 (2009)

[6] M. Budzy'nski , V.I.Mitsiuk , V.V.Ryzhkovskii , Z.Surowiec , and T.M.Tkachenka. Inorganic Materials **46,** 1067 (2010)

[7] M. Budzy'nski , V.I.Mitsiuk , V.V.Ryzhkovskii , Z.Surowiec , and T.M.Tkachenka. Inorganic Materials, **49**, 105 (2013)

ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЁНОК LSMO НА ПОДЛОЖКАХ Al_2O_3

[1,2]Жихарев И.В., [1]Грицких В.А., [1]Кара-Мурза С.В., [1]Корчикова Н.В., [2]Николаенко Ю.М., [2]Ревенко Ю.Ф., [1,2]Тихий А.А.

[1] Луганский национальный университет им. Т. Шевченко 91011, ул. Оборонная, 2, Луганск, Украина, e-mail: ea0000ffff@mail.ru
[2] Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины 83114, ул. Р. Люксембург, 72. Донецк, Украина

В настоящей работе представлены результаты исследований возможности получения LSMO плёнок методом dc-магнетронного распыления керамической мишени состава $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ в атмосфере аргон-кислород [1] на кристаллические подложки сапфира (012). Температура подложек в процессе осаждения плёнок составляла 923 K. Исследовались оптические, магниторезистивные и магнитные свойства плёнок толщиной 100, 151, 280 и 570 нм. Спектральная зависимость оптической проводимости определялась по результатам измерений оптического пропускания в диапазоне энергий фотонов 1 – 5 эВ. Толщина, эффективные показатель преломления и коэффициент экстинкции тонких (менее 150 нм) плёнок определялись методом отражательной многоугловой эллипсометрии на длине волны гелий-неонового лазера 632.8 нм. Толщины плёнок более 150 нм оценивались по времени напыления, так как их определение эллипсометрическим методом затруднено в силу значительного влияния скин-эффекта [2]. Измерения магнитосопротивления в полях H=0 и H=15 кЭ осуществлялось стандартным четырёхзондовым методом в интервале температур 80 – 310 К, для плёнок толщиной 100, и 151 нм. Изучение магнитных свойств плёнок толщиной 151, 280 и 570 нм производилось методом измерения динамической магнитной восприимчивости на частоте 1 кГц в интервале температур 80 – 360 К.

Ранее, исходя из исследований эпитаксиальных LSMO плёнок на подложках $SrTiO_3$, нами были выработаны косвенные критерии оценки качества (дефектности) плёнок на основе величины dc-проводимости и характера её температурной зависимости. Судя по зависимости проводимости в точке фазового перехода от кислородного индекса, полученные нами эпитаксиальные плёнки характеризовались небольшим дефицитом кислорода, для устранения которого была необходима дополнительная термообработка в кислородсодержащей атмосфере [3]. Поэтому неудивительно, что LSMO плёнки на подложках Al_2O_3 сразу после получения демонстрируют ряд признаков значительного несовершенства, а именно: спектры оптической проводимости не содержат характерного максимума соответствующего возбуждению поляронов малого радиуса, ответственных за механизм проводимости в металлической ферромагнитной фазе; плёнки оптически неоднородны по толщине и характеризуются индивидуальными эффективными значениями показателя преломления и коэффициента экстинкции; dc-проводимость в таких плёнках не наблюдается; они не проявляют заметного ферромагнетизма во всём исследованном интервале температур.

Для устранения дефицита кислорода полученные плёнки отжигались в течение 3-х часов при температуре 1170 К. Отжиг привёл к унификации оптических свойств плёнок различной толщины, т.е. к формированию оптически однородных плёнок, значения показателя преломления и оптической проводимости которых близки к значениям, характерным для эпитаксиальных плёнок состава $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Кроме того, структура спектров оптической проводимости отожжённых плёнок становится подобной структуре

спектров эпитаксиальных плёнок состава $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Однако спектры оптической проводимости LSMO плёнок на подложках Al_2O_3 смещены в область более высоких энергий со сдвигом ~ 0.5 эВ по сравнению с соответствующими спектрами эпитаксиальных плёнок состава $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ [4], причём этот сдвиг практически не зависит от толщины плёнки. На рисунке 1 представлены спектры оптической проводимости трёх отожжённых LSMO плёнок с толщинами 100, 151, и 570 нм. Здесь же, для сравнения представлен спектр оптической проводимости эпитаксиальной плёнки состава $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ на подложке $LaAlO_3$ [4].

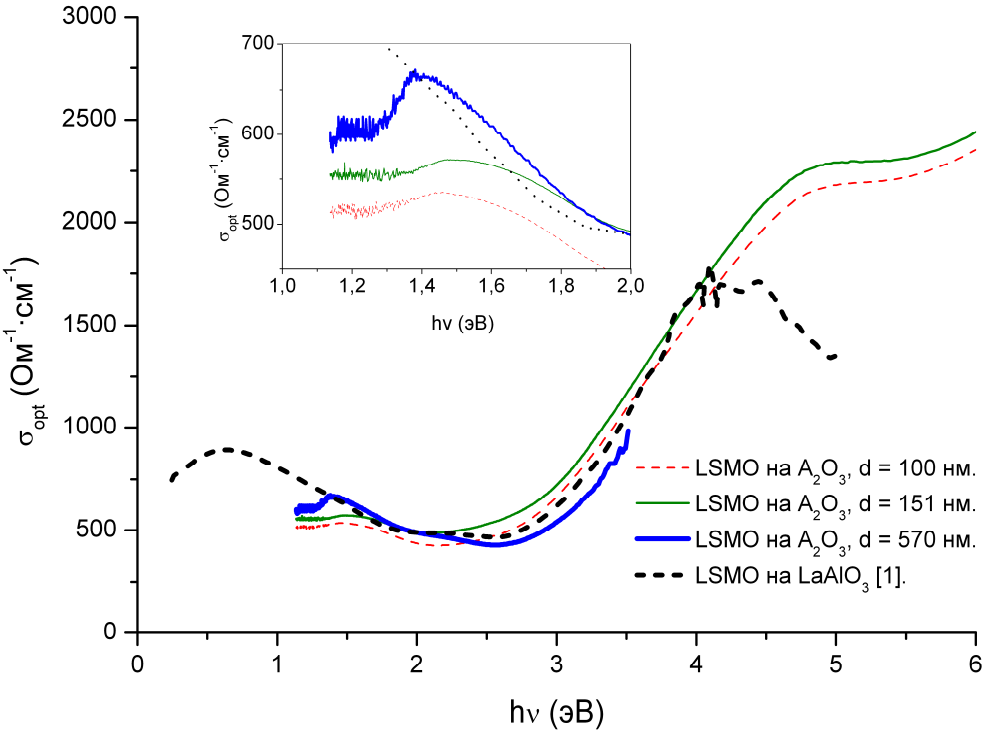


Рисунок 1 – Характерные спектры оптической проводимости отожжённых плёнок LSMO на подложке Al_2O_3 в сравнении со спектром оптической проводимости эпитаксиальной плёнки состава $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ [4].

Dc-проводимость отожжённых плёнок заметно возрастает, достигая при комнатной температуре величин порядка 3.9 $Ом^{-1}·см^{-1}$. Однако, в отличие от эпитаксиальных плёнок состава $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ на подложках $SrTiO_3$ [3] она остаётся на два порядка ниже, оптической проводимости.

Как видно из представленных на рис. 2 результатов исследования температурной зависимости сопротивления, температура перехода металл-полупроводник исследованных плёнок существенно ниже, чем у соответствующих эпитаксиальных плёнок (360 K). С ростом толщины плёнки сопротивление падает, а температура перехода металл-полупроводник растёт.

На рисунке 3 представлены зависимости нормированной магнитной восприимчивости (нормировка произведена на значение магнитной восприимчивости плёнки толщиной 570 нм при 80 K) для плёнок толщиной 151, 280, и 570 нм. Как видно из рисунка, температура Кюри растёт с ростом толщины плёнки. Для плёнки толщиной 151 нм она превышает температуру перехода металл-полупроводник на 35 K.

Такое поведение температурных зависимостей намагниченности и магнетосопротивления, а также несовпадение температуры перехода металл-полупроводник

и температуры Кюри характерно для поликристаллических плёнок [5, 6]. Наблюдаемый размерный эффект в температурных зависимостях намагниченности и магнетосопротивления, также связан с поликристалличностью структуры плёнок. – По видимому, с увеличением толщины плёнки размеры зёрен и кристаллитов возрастают, а площадь границ между ними уменьшается, что приводит к характерным изменениям температуры Кюри и температуры перехода металл-полупроводник, т.к. границы зёрен способствуют локализации носителей заряда. При этом оптическая проводимость практически не зависит от размеров зёрен и кристаллитов, поскольку в металлической фазе она обусловлена наличием поляронов малого радиуса, размеры которых меньше размеров кристаллитов [5 – 7].

Тем не менее, спектры оптической проводимости, одинаковые для всех отожженных плёнок различной толщины свидетельствуют о том, что состав исследованных плёнок близок к составу $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

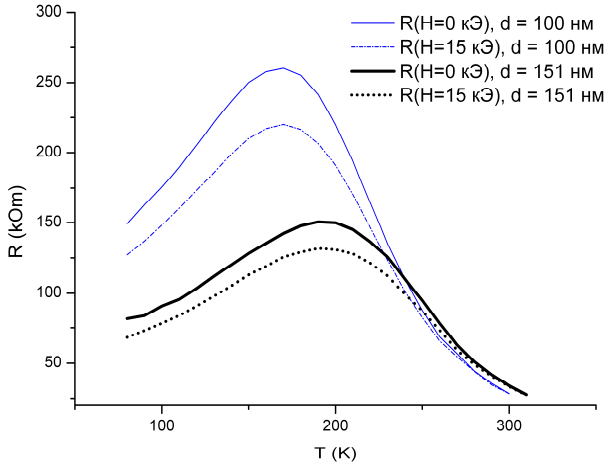


Рисунок 2 – Температурные зависимости сопротивления отожжённых плёнок LSMO на подложке Al_2O_3 в поле H=0 и H=15 кЭ.

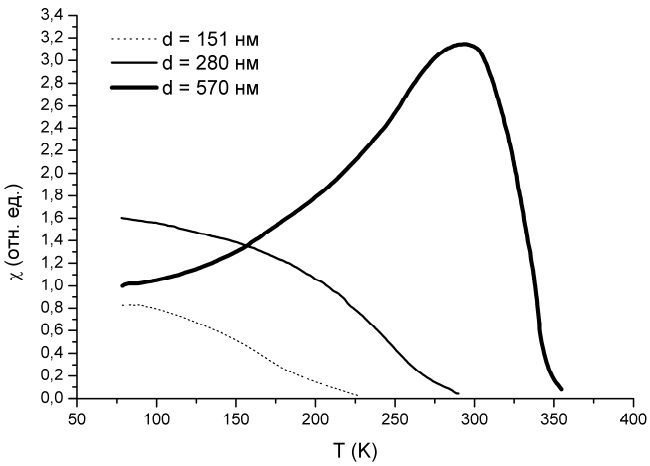


Рисунок 3 – Магнитная восприимчивость отожжённых плёнок LSMO на подложке Al_2O_3 нормированная на значение магнитной восприимчивости плёнки толщиной 570 нм при 80 K.

[1]Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.А.Чайка, В.В. Бурховецкий, ЖТФ, **80**, 115 (2010).

[2]Б.В. Беляев, В.А. Грицких, И.В. Жихарев, С.В. Кара-Муза, Н.В. Корчикова, Ю.М. Николаенко, А.А. Тихий. Сб. докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твёрдого тела ФТТ-2009». Минск (2009), **3**, 169.

[3]В.Н. Варюхин, Ю.В. Медведев, Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, Б.В. Беляев, В.А. Грицких, И.В. Жихарев, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчикова, А.А. Тихий, ПЖТФ, **35**, 19 (2009).

[4]M. Quijada, J. Cerne, J.R. Simpson, H.D. Drew, K.H. Ahn, A.J. Millis, R. Shreekala, R. Ramesh, M. Rajeswari, T. Venkatesan, Phys. Rev. B. **58**, 16095 (1998).

[5]Abdullah Goktas, Ferhat Aslan, Ibrahim Halil Mutlu, J Mater Sci: Mater Electron, **23**, 605 (2012).

[6]X. Liu, Z. Jiao, K. Nakamura, T. Hatano, and Y. Zeng, J. Appl. Phys. **87**, 2431 (2000).

[7]Н.И. Солин, С.В. Наумов, Т.И. Арбузова, Н.В. Костромитина, М.В. Иванченко, А.А. Саранин, Н.М. Чеботаев, ФТТ, **50**, 1831 (2008).

ИНДУЦИРОВАННЫЙ ДАВЛЕНИЕМ ПЕРЕХОД АНТИФЕРРОМАГНЕТИК-ФЕРРОМАГНЕТИК В КОБАЛЬТИТЕ $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$

Троянчук И.О., Терешко Н.В., Бушинский М.В.

ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, e-mail: troyan@physics.by

Кобальтиты очень чувствительны к внешнему давлению, так как энергия расщепления кристаллическим полем E_{cf} сильно зависит от изменений длины связей Co-O и угла Co-O-Co. Приложенное давление должно привести к стабилизации немагнитного состояния LS, потому что интервал между уровнями t_{2g} и e_g увеличивается с уменьшением длины связи Co-O, в результате чего происходит депопуляция магнитного состояния e_g. Этот эффект наблюдался в системе $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ [1]. Влияние давления на температуру ферромагнитного перехода T_C очень отличается для различных составов [2, 3]. А именно, большое отрицательное значение dT_C/dP наблюдалось в слаболегированных соединениях LaCaCoO и LaSrCoO. Отношение dT_C/dP меняет знак с увеличением легирования Sr [2]. Положительное значение dT_C/dP было установлено для $La_{1-x}Ba_xCoO_3$ соединений во всем диапазоне легирования. Для состава с x=0,5 значение этого коэффициента является наивысшим среди кобальтитов и равно 1,8 К/кбар [3].

В настоящей работе сообщаются результаты нейтронографических исследований анион-дефицитного кобальтита $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ с формальной валентностью кобальта около 3+ при давлении до 65 кбар. Установлено, что при нормальном давлении это соединение является антиферромагнетиком с температурой упорядочения T_N около 250 К. Кристаллическая структура имеет кубическую симметрию (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Приложенное давление вызывает постепенный переход от антиферромагнитного к ферромагнитному состоянию через смешанное магнитное состояние. Переход не сопровождается очевидными изменениями в макроскопической симметрии кристалла. Предполагается, что основное магнитное состояние сильно зависит от объема элементарной ячейки и переход связан с кроссовером спиновых состояний ионов кобальта, в то время как формальное отношение Co^{3+}/Co^{4+} менее важно для ферромагнетизма, чем это можно ожидать согласно теории двойного обмена.

Температурная зависимость намагниченности, измеренная при охлаждении, для анион-дефицитного $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ представлена на рис. 1a. При понижении температуры ниже 150 К проявляется аномальное падение намагниченности. Из рисунка 1b видно, что магнитное поле индуцирует магнитный гистерезис в диапазоне температур 5 - 50 К. Кроме того, магнитная восприимчивость немного увеличивается с ростом магнитного поля. Такое поведение может быть связано с метамагнитным фазовым переходом. Магнитный гистерезис исчезает выше 50 К, и полевые зависимости намагниченности становятся похожи на суперпарамагнетики. Магнитный момент во всем исследованном диапазоне температур значительно меньше, чем можно ожидать для ферромагнитного состояния. Таким образом, можно заключить, что слабо ферромагнитная компонента связана с кластерами, встроенными в антиферромагнитные или парамагнитные матрицы.

Нейтронографические данные под давлением были собраны при 50, 100 и 300 К. Никаких очевидных изменений симметрии кристалла не наблюдается вплоть до P = 65 кбар. Полуширина дифракционных пиков возрастает под давлением незначительно (рис. 2). Тем не менее, параметр элементарной ячейки уменьшается от 3,90 до 3,83Å с подъемом давления до 65 кбар при 50 К (рис. 3). Было обнаружено, что внешнее давление приводит к постепенному

падению интенсивности антиферромагнитных пиков, которые практически исчезают при 65 кбар и 50 К (рис. 2). Начиная с 40 кбар, интенсивности пиков (100) и (110) сильно увеличиваются с появлением ферромагнитной компоненты. Это означает, что антиферромагнитная и ферромагнитная компоненты сосуществуют при давлении около 40 кбар. Ферромагнитный момент при P = 65 кбар составляет около 1,9 $\mu_Б$/Co. Это значение очень близко к значению ферромагнитного момента практически стехиометрического $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_3$. Но стехиометрическому $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_3$ имеет параметр элементарной ячейки (a = 3,88 Å) значительно больше, чем для $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ при 65 кбар.

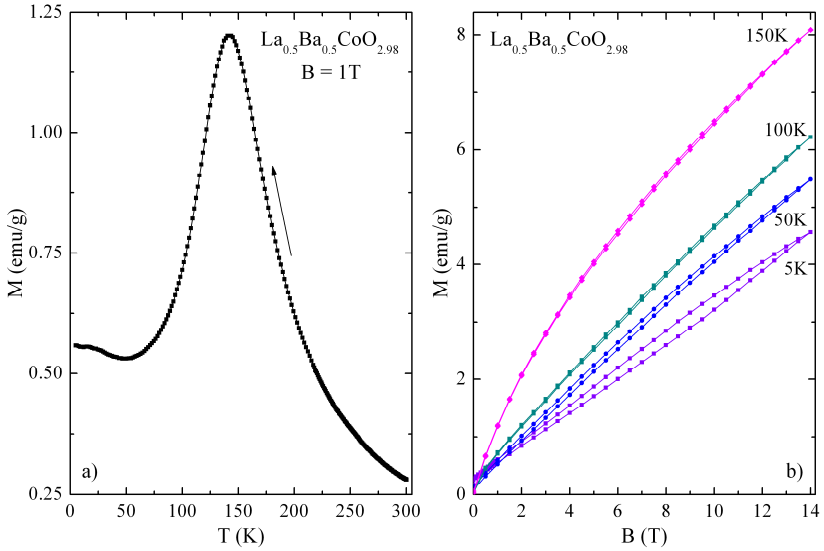


Рисунок 1 – Температурная зависимость намагниченности (a) и полевые изотермы намагниченности (b) для образца $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$

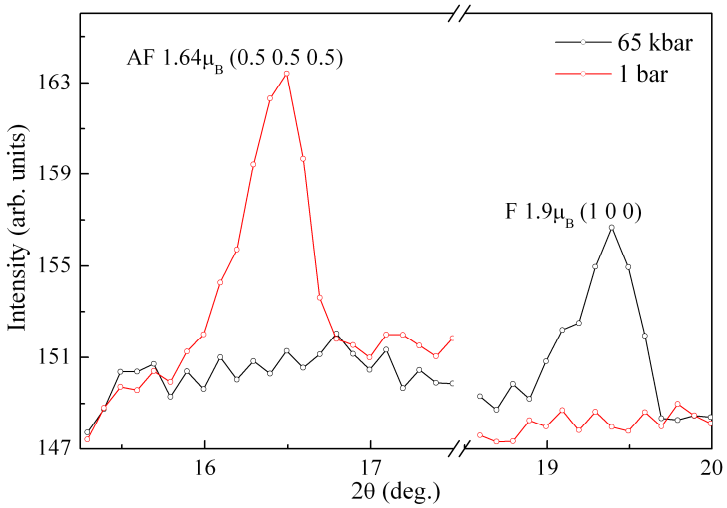


Рисунок 2 – Интенсивность антиферромагнитного и ферромагнитного пиков от давления для $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ при 50 К

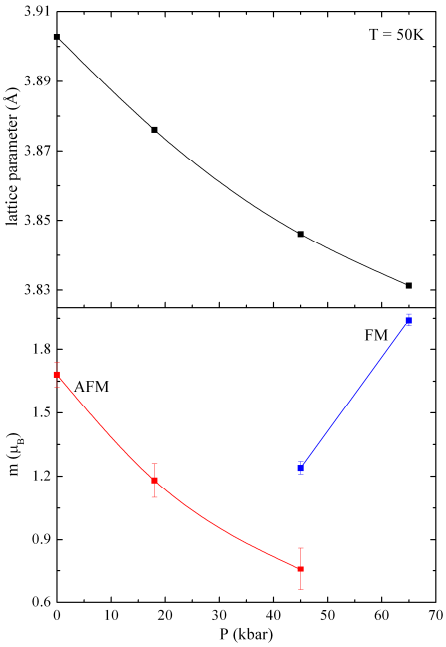


Рисунок 3 – Параметр решетки в зависимости от давления (верхняя панель) и антиферромагнитный/ферромагнитный момент в зависимости от давления (нижняя панель) для $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ при T = 50K

Таким образом, наши результаты согласуются с моделью, согласно которой переход антиферромагнетик-ферромагнетик связан с кроссовером спинового состояния ионов кобальта от высокоспинового к промежуточному. Магнитные взаимодействия между ионами кобальта в высокоспиновом состоянии являются антиферромагнитными, тогда как в промежуточном спиновом состоянии они ферромагнитные. Оба типа магнитного взаимодействия, очевидно, связаны с сверхобменом через кислород.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф13К-046).

[1] T. Fujita, T. Miyashita, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Shimojo, N. Igawa, Y. Ishii, K. Kakurai, T. Adachi, Y. Ohishi, M. Takata. J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 1987 (2004).

[2] I. Fita, R. Szymczak, R. Puzniak, I. O. Troyanchuk, J. Fink-Finowicki, Ya. M. Mukovskii, V. N. Varyukhin, H. Szymczak. Phys. Rev. B **71**, 214404 (2005).

[3] I. Fita, R. Szymczak, R. Puzniak, A. Wisniewski, I. O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, V. Markovich, H. Szymczak. Phys. Rev. B **83**, 064414 (2011).

ТЕМПЕРАТУРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ И ИНДУЦИРОВАННЫЙ ДАВЛЕНИЕМ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ВЫСОКИЙ СПИН-НИЗКИЙ СПИН В 2d КООРДИНАЦИОННОМ СОЕДИНЕНИИ $Fe(3\text{-}Clpy)_2M(CN)_4$, ГДЕ M-Pd, Pt, Ni

[1]Терехов С.А., [1]Букин Г.В., [1]Кузнецова В.В., [1]Левченко Г.Г., [2]Gaspar A.B., [2] Real J.A.

[1]Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины 83114 Донецк, ул. Р. Люксембург, g-levch@ukr.net
[2] Institut de Ciencia Molekular/Departement de Quimica Inorganica Universitat de Valencia. 46980 Paterna, Valencia, Spain, jose.a.real@uv.es

В последнее время широко исследуются металлоорганические координационные соединения, содержащие ионы переходных металлов, которые обладают неустойчивыми электронными конфигурациями. Эти составы при внешних воздействиях показывают изменение цвета и структуры в высокоспиновом (ВС) и низкоспиновом (НС) состояниях, различие магнитных и оптических свойств, что есть одно из самых интересных примеров для изучения спин-кроссоверных соединений. Имеются публикации, где говорится о применении спин- кроссоверных материалов, содержащих Fe^{2+}, как датчиков и устройств памяти [1].

При изучении свойств координационных соединений с наблюдением фазового перехода высокий спин - низкий спин (ВН- переход) возникает необходимость количественно определять изменение энтальпии, энтропии, упругой энергии, энергии взаимодействия комплексных молекул между собой и с кристаллической решеткой. Это становится возможным при воздействии на соединение давления ***P*** или температуры ***T***. Поэтому в данной работе полимеры $Fe(3\text{-}Clpy)_2M(CN)_4$ (M-Pd, Pt, Ni) были подвергнуты внешнему воздействию (температура, давление), в результате чего возникает переход между (ВС) и (НС) состояниями, являющимися стабильными при определенных физических условиях. Так как в этих соединениях при спиновом переходе происходит изменение цвета комплекса, то для получения важной информации были использованы методы абсорбционной спектроскопии [2, 3].

Для соединении $Fe(3\text{-}Clpy)_2M(CN)_4$ (M-Pd, Pt, Ni) на рис.1 представлено строение железосодержащих комплексов, где видно, что эти соединения состоят из слоев, содержащих ионы двухвалентного железа, окруженные шестью атомами азота, которые связаны в этой плоскости мостиками 3-Clpy лигандов через атомы N(1). Экваториальные позиции заняты атомами азота цианистых групп $[M(CN)_4]^{2-}$.

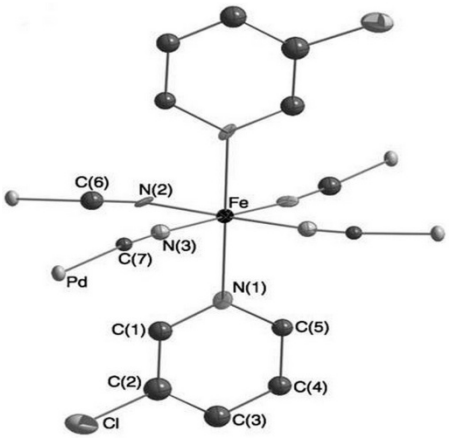


Рис.1. Характерный фрагмент структуры вокруг центрального иона Fe^{2+}, с соответствующим номером атома для образца $Fe(3\text{-}Clpy)_2Pd(CN)_4$ (170 K)

Исследование фазового перехода ВС-НС, индуцированного давлением при комнатной температуре, проводилось методом пропускания видимого света, подвергая образцы внешнему гидростатическому давлению в камере высокого давления до 20 кбар [3]. Спектры

пропускания образцов регистрировались при фиксированном внешнем давлении с помощью спектрографа PGS-2 производства Carl Zeiss. Зависимость оптической плотности D(λ) от длины волны λ рассчитывались по спектрам пропускания.

На рис. 2 и рис. 3 представлены разложение спектров пропускания **$Fe(3\text{-}Clpy)_2M(CN)_4$ (M-Pd, Pt, Ni)** при комнатной температуре атмосферном (ВС- состояние) и наибольшем (НС– состояние) давлении и при атмосферном давлении комнатной (ВС- состояние) и азотной (НС-состояние) температурах (соответственно).

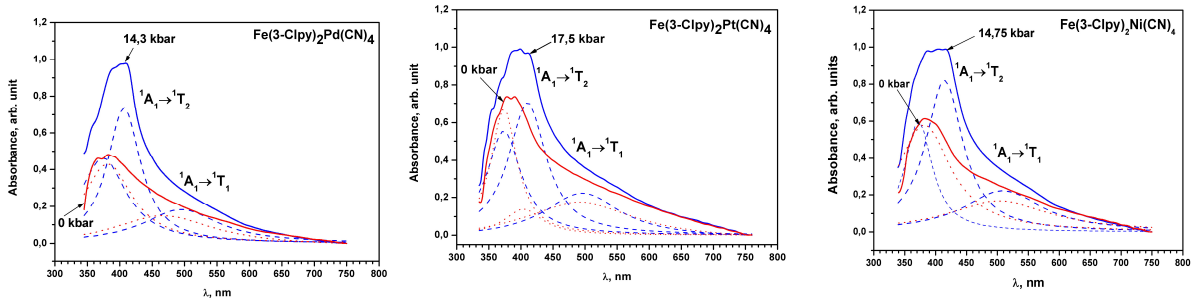


Рис. 2. Разложение спектров пропускания **$Fe(3\text{-}Clpy)_2M(CN)_4$ (M-Pd, Pt, Ni)** при комнатной температуре атмосферном (ВС- состояние) и наибольшем (НС– состояние) давлении:

- ···· — линии разложения оптических плотностей при атмосферном давлении;
- **---** — линии разложения оптических плотностей при наибольшем давлении.

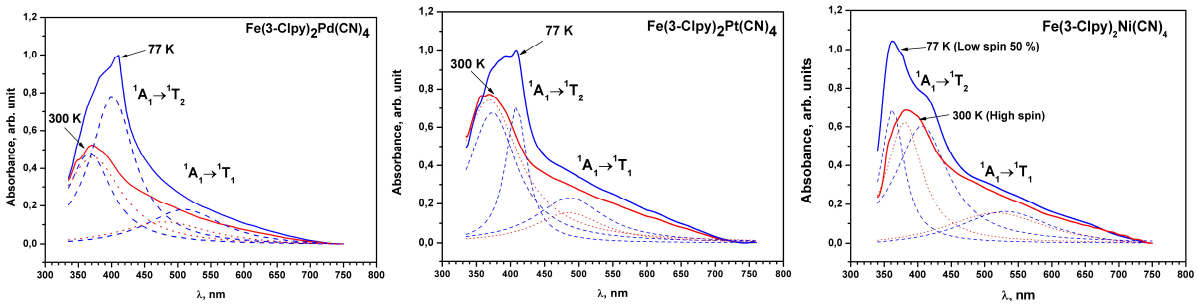


Рис. 3. Разложение спектров пропускания **$Fe(3\text{-}Clpy)_2M(CN)_4$ (M-Pd, Pt, Ni)** при атмосферном давлении комнатной (ВС- состояние) и азотной (НС- состояние) температурах:

- ···· — линии разложения оптических плотностей при комнатной температуре;
- **---** — линии разложения оптических плотностей при 77 К

Так как нам заведомо известно, что при температуре Таз. образец находится в низкоспиновом состоянии, то при сравнении рис. 2 и рис.3, можно сделать вывод, что под давлением наблюдается завершенный переход в низкоспиновое состояние [4].

В исследуемом соединении полоса пропускания перехода $^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ (максимум около 400 нм) и $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ (максимум около 530 нм) попадает в область максимальной спектральной чувствительности экспериментальной установки (400–750 нм), т. е. можно рассчитать долю

низкоспиновой фазы γ_{LS} в соединениях при фиксированном давлении P и получить зависимость γ_{LS} (P), которая представлена на рис. 4.

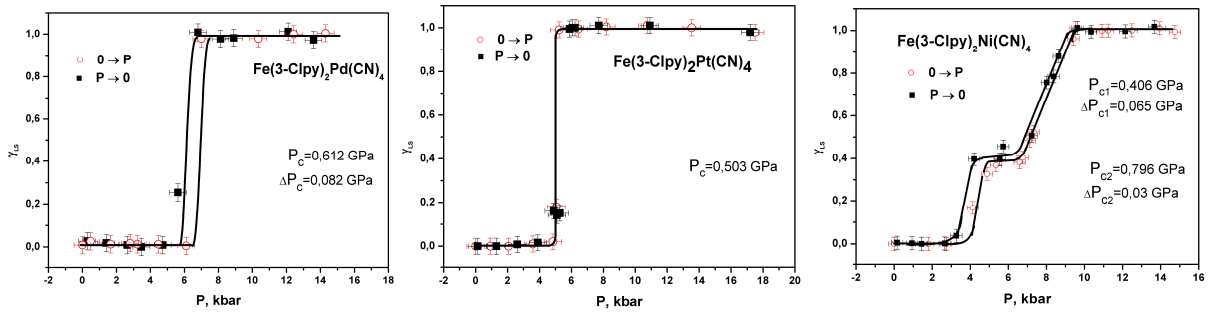


Рис. 4 Зависимость низкоспиновой фазы γ_{LS} от давления P в соединениях **$Fe(3\text{-}Clpy)_2M(CN)_4$ (M-Pd, Pt, Ni)** .

На графиках видно, что при повышении и понижении давления наблюдается прямой и обратный спиновый переход с давлением перехода P_c и гистерезисом $_{\Delta}P_c$.

Исследование фазового перехода ВС-НС индуцированного температурой выполнялось на установке SQID. Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости $\chi_M T$ при внешнем давлении 10^{-4} GPa, которые представлены на рис. 5, были получены в области температур от 5 до 300 K со скоростью 2 K/мин в магнитном поле напряженностью 1 T [4]. Все измерения выполнялись в режимах нагрева и охлаждения.

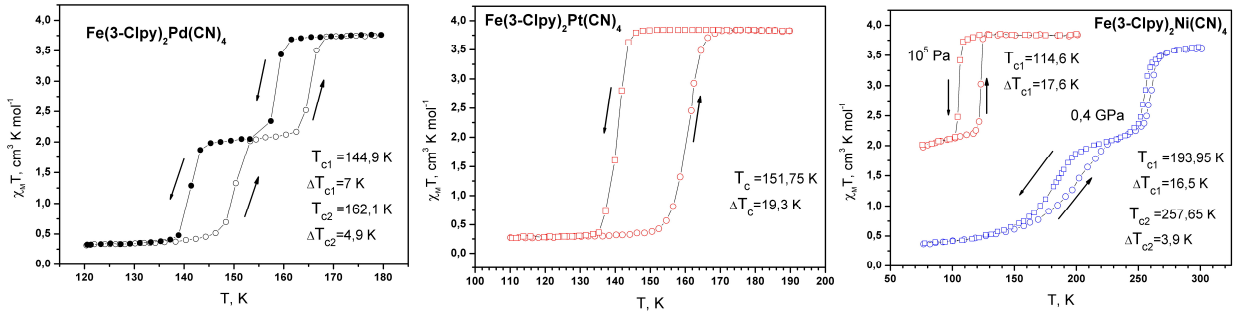


Рис. 5. Температурно – индуцированный переход высокий спин – низкий спин при атмосферном давлении для **$Fe(3\text{-}Clpy)_2M(CN)_4$ (M-Pd, Pt, Ni).**

На графиках видно, что при нагреве и охлаждении у образцов **$Fe(3\text{-}Clpy)_2Pd(CN)_4$** и **$Fe(3\text{-}Clpy)_2Pt(CN)_4$** при атмосферном давлении $P_{атм}$ наблюдается прямой и обратный переход из высокоспиновой (ВС) фазы в низкоспиновую(НС) с температурой перехода T_c и гистерезисом $_{\Delta}T_c$. А у соединения **$Fe(3\text{-}Clpy)_2Ni(CN)_4$** при $P_{атм}$ возникает переход из ВС в НС фазу на 50 % и только уже при 0,4 ГПа полностью переходит в НС состояние. Сравнивая кривые на рис.4 и рис.5 в разных экспериментах мы наблюдаем подобное поведение только у одного соединения **$Fe(3\text{-}Clpy)_2Ni(CN)_4$**, а у двух других **$Fe(3\text{-}Clpy)_2Pd(CN)_4$** и **$Fe(3\text{-}Clpy)_2Pt(CN)_4$** наблюдается различие. Данное поведение требует дальнейшего исследования.

[1] Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Munoz, M. C. Dalton Trans., 2062 (2005).
[2] V. Niel, A.L. Thompson, A.E. Goeta, C. Enachescu, A. Hauser, A. Galet, M.C. Munoz, J.A. Real, Chem. Eur. J. 11, 2047 (2005)
[3] В.А. Волошин, А.И. Касьянов, ПТЭ 5, 170 (1982).
[4] V. Martinez, A.B. Gaspar, M.C. Munoz, G.V. Bukin, G. Levchenko, J.A. Real, Chem.Eur. J. 15, 10960 (2009).

ПОТЕРЯННЫЕ ВЕТВИ В СПЕКТРЕ ВОЛНЫ ПАРЕКА

[1]Приходько О.В., [1]Сухорукова О.С., [1]Тарасенко С.В., [2]Шавров В.Г.

[1]Донецкий физико-технический институт им. Галкина НАН Украины
83114 Украина, г. Донецк , ул. Р. Люксембург, 72, e-mail: s.v.tarasenko@mail.ru
[2]Институт радиотехники и электроники им. Котельникова РАН
125009 РФ, г. Москва, Моховая, 11, кор. 7, e-mail: shavrov32@mail.ru

Традиционно применяемый подход к расчету волны Парека (сдвиговой поверхностной акустической волны, распространяющейся вдоль механически свободной поверхности ферромагнетика, намагниченного постоянным внешним магнитным полем касательно к своей поверхности), учитывающий магнитоупругое взаимодействие и пренебрегающий магнитострикционным, неадекватно описывает спектр волны в высокочастотной области.

Одним из ключевых вопросов при оценке возможностей практического применения композитных магнитных сред, как особого класса акустических метаматериалов является анализ условий локализации упругой волны на границе раздела магнитной (в частности, ферромагнитной) и немагнитной сред. При этом в качестве одного из перспективных вариантов плавной перестройки динамических характеристик магнитоакустических метаматериалов рассматривается приложение постоянного внешнего магнитного поля [1-3]. При этом ранее расчет спектра сдвиговой поверхностной акустической волны, распространяющейся вдоль механически свободной поверхности легкоосного ферромагнетика, намагниченного постоянным внешним магнитным полем касательно к своей поверхности проводился с учетом только магнитоупругого взаимодействия. При таком подходе взаимодействие упругой подсистемы и магнитодипольного поля учитывается лишь косвенным образом (через спиновую подсистему магнетика). В результате, в области высоких частот, влияние указанного взаимодействия на условие локализации сдвиговой поверхностной акустической волны с ростом частоты практически стремится к нулю. Вместе с тем ранее было показано, что в полуограниченном изотропном диэлектрике с механически свободной поверхностью постоянное внешнее электрическое поле вследствие электрострикции приводит к формированию сдвиговой поверхностной акустической волны. Таким образом, можно ожидать, что и постоянное внешнее магнитное поле, касательное к механически свободной поверхности изотропного полуограниченного немагнитного диэлектрика, вследствие магнитострикции должно приводить к локализации сдвиговой поверхностной упругой волны. Это дает основание предположить, что для ферромагнетика, намагниченного постоянным внешним магнитным полем касательно к своей поверхности, структура спектра сдвиговой поверхностной акустической волны может существенно отличаться от полученной в работах Парека, по крайней мере, в высокочастотной области вследствие преобладания магнитострикционных эффектов над магнитоупругими. Однако вплоть до настоящего времени не приводился анализ с учетом магнитострикции влияния внешнего однородного магнитного поля на условия распространения и характер локализации сдвиговой упругой волны не только в случае волны Парека, но и в случае полуограниченного изотропного немагнитного диэлектрика.

Целью данной работы является определение для полуограниченного легкоосного ферромагнетика. Намагниченного касательно к своей поверхности постоянным внешним магнитным полем, структуры спектра Волны Парека на основе одновременного учета как магнитоупругого так и магнитострикционного взаимодействий.

В качестве примера была рассмотрена одноподрешеточная модель легкоосного изотропного ферромагнетика. При этом считали, что ферромагнитная среда занимает нижнее полупространство с нормалью к границе раздела сред. Магнитоупругая динамика рассматриваемой модели описывается замкнутой системой уравнений, состоящей из уравнений Ландау – Лифшица для вектора намагниченности, основного уравнения механики сплошной среды и уравнений магнитостатики. Кроме того рассматриваемая система динамических уравнений была дополнена граничными условиями для механически свободной поверхности и соответствующими электродинамическими граничными условиями.

Анализ показывает, что спектр обсуждаемой сдвиговой поверхностной акустической волны обладает невзаимностью относительно инверсии направления распространения. Сравнение спектров полученной сдвиговой поверхностной акустической волны с волной Парека [4-7] показывает, что их различие наиболее существенно в высокочастотном диапазоне. При этом было показано, что формирующаяся вследствие магнитострикции высокочастотная ветвь спектра обладает точкой окончания.

В данной работе также рассмотрен случай акустически сплошной границы раздела сред для рассматриваемого полуограниченного легкоосного ферромагнетика. В этом случае был получен амплитудный коэффициент отражения объемной сдвиговой волны, падающей из глубины немагнитной упругоизотропной среды на поверхность полуограниченного ферромагнетика. Полученные соотношения позволили описать структуру спектра сдвиговой поверхностной акустической волны как вблизи точки магнитной компенсации, так и в случае полуограниченного изотропного немагнитного диэлектрика в постоянном внешнем магнитном поле.

Впервые проведен анализ роли динамического пьезомагнитного взаимодействия для сдвиговой упругой волны в случае, когда полуограниченный немагнитный диэлектрик помещен в постоянное внешнее магнитное поле. [8-9]

Было показано, что учет магнитострикционного взаимодействия играет важную роль при описании формирования сдвиговой поверхностной акустической волны как в магнитной, так в немагнитной среде с механически свободной поверхностью.

[1] O.B. Matar, J.F. Robillard, J.O. Vasseur et. al. J. Appl. Phys. 111, 054901 (2012).
[2] J.O. Vasseur, O.B. Matar, J.F. Robillard, et. al. AIP ADVANCES, 1. 041904 (2011).
[3] J.F. Robillard, O.B. Matar, J.O. Vasseur, et. al. Appl. Phys. Lett. 95, 124104 (2009).
[4] J.P. Parekh, Electron Lett 6, 322 (1969).
[5] R.Q. Scott and D.L. Mills, Phys Rev B 15, 3545 (1977).
[6] Ж. Можен, Механика электромагнитных сплошных сред, М.: Мир, 1991.
[7] Ю.В. Гуляев, И.Е. Дикштейн, В.Г. Шавров, УФН 167, 735 (1997).
[8] Т.В. Лаптева, С.В. Тарасенко, В.Г. Шавров Письма в ЖЭТФ 85, 751 (2007)
[9] Т.В. Лаптева, С.В. Тарасенко, В.Г. Шавров ДАН 416, 471 (2007).

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОДИНАМИКИ ЭВАНЕСЦЕНТНЫХ ВОЛН НА ГРАНИЦЕ ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОГО АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ.

[1]Левченко Г.Г., [1]Савченко А.С., [1]Тарасенко А.С., [1]Тарасенко С.В., [2]Шавров В.Г.

[1]Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, 72, Украина
e-mail: a-savch@mail.ru
[2]Институт радиотехники и электроники РАН,
125009, Москва, ул. Моховая, 11, корпус 7, Россия

Для изучения нанообъектов к настоящему времени разработано несколько новых подходов, позволяющих преодолеть дифракционный предел, среди которых следует отметить конфокальную микроскопию и спектроскопию ближнего поля. Активное применение вышеупомянутых методов спектроскопии невозможно без решения вопросов, связанных с изучением, как особенностей электромагнитного отклика исследуемого образца, так и структуры используемого ближнего поля. Это в свою очередь требует детального анализа электродинамических эффектов, связанных с формированием и распространением эванесцентных волн (ЭВ).

Хехт и Новотный в [1] показали, что на границе раздела оптически изотропных, не поглощающих сред усиление интенсивности эванесцентных волн ТМ типа достигается при угле падения равному предельному углу полного внутреннего отражения (ПВО). При этом из анализа френелевских амплитудных коэффициентов следует, что отмеченное в [1] условие достижения максимума коэффициента прохождения объемной ТМ- волны отвечает возбуждению в оптически менее плотной среде особой предельной объемной волны с поляризацией р- типа (предельной объемной однопарциальной волны у которой в любой момент времени мгновенный поток энергии через границу раздела сред равен нулю [2-4]). Таким образом вопрос о возможности достижения в условиях ПВО максимума усиления для эванесцентной волны ТМ- или ТЕ- типа бегущей вдоль границы раздела непроводящих прозрачных сред фактически оставался открытым вплоть до появления работы [5]. Однако до сих пор анализ эффекта усиления эванесцентных волн проводился исключительно в немагнитных средах. Вместе с тем в связи с освоением ИК диапазона несомненный интерес представляет также анализ свойств ЭВ в магнитно упорядоченных средах, в частности антиферромагнетиках (АФМ), поскольку в этом типе магнитных материалов частоты антиферромагнитного резонанса вследствие больших внутренних магнитных полей лежат в терагерцевом частотном диапазоне. Кроме того, хорошо известно, что резонансные характеристики АФМ сред чувствительны, не только к характеру магнитного упорядочения, но и к воздействию внешних полей в частности электрического [6].

Это позволяет рассчитывать на возможность целенаправленного и эффективного воздействия с помощью постоянного внешнего электрического поля не только на характер рефракции объемной волны ТМ- или ТЕ- типа на границе раздела “немагнетик-антиферромагнетик”, но и на условия формирования и свойства эванесцентных волн той же поляризации, распространяющихся в условиях ПВО вдоль границы раздела магнитной и немагнитной сред. В связи с этим целью данной работы является анализ влияния постоянного внешнего электрического поля $\mathbf{E}_0$ на условия формирования и свойства эванесцентных волн ТМ- и ТЕ- типа вблизи границы раздела “немагнетик - АФМ с центром симметрии”.

Рассмотрим двухподрешеточную ($\mathbf{M}_{1,2}$ – намагниченности подрешеток, $|\mathbf{M}_1| = |\mathbf{M}_2| = M_0$) модель АФМ в легкоосной (OZ) и легкоплоскостной (ЛП) слабоферромагнитной фазах. В качестве механизма, обеспечивающего в ЦС АФМ взаимодействие спиновой подсистемы и постоянного внешнего электрического поля $\mathbf{E}_0$, следуя [7-8], будем рассматривать квадратичное магнитооптическое взаимодействие (КМОВ). В этом случае в терминах векторов ферромагнетизма ($\mathbf{m} = (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2)/2M_0$) и антиферромагнетизма ($\mathbf{l} = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)/2M_0$) плотность термодинамического потенциала рассматриваемого АФМ принимает вид:

$$F = M_0^2\left(\frac{\delta}{2}\mathbf{m}^2 - \frac{b}{2}l_z^2 + \frac{b_1}{2}l_x^2 l_y^2 - d(m_x l_y - m_y l_x) - 2\mathbf{mh} - \frac{r_m}{2}(\mathbf{mP})^2 - \frac{r_l}{2}(\mathbf{lP})^2 - \right.$$
$$\left. - \frac{s_m}{2}\mathbf{m}^2\mathbf{P}^2 - \frac{s_l}{2}\mathbf{l}^2\mathbf{P}^2\right) + \left(\frac{P_x^2 + P_y^2}{2\kappa_\perp} + \frac{P_z^2}{2\kappa_\parallel} - \mathbf{P\text{Å}}\right), \qquad (1)$$

где δ и b, b_1 – соответственно константы однородного обмена, магнитной анизотропии, d –константа взаимодействия Дзялошинского $\mathbf{h}$ – перенормированное магнитное поле, $\mathbf{E, P}$ - вектора электрического поля и поляризации соответственно, $\kappa_\parallel, \kappa_\perp$ - соответственно продольная и поперечная диэлектрические восприимчивости, r_m, r_l, s_m, s_l – коэффициенты КМОВ. Если b>0, то (1) отвечает коллинеарной фазе с легкой магнитной осью OZ, и в отсутствие постоянного внешнего электрического поля в основном состоянии $|\mathbf{m}_0| = 0$; $\mathbf{l}_0 \| OZ$, ($\mathbf{m}_0$ и $\mathbf{l}_0$ - равновесный вектор ферромагнетизма и антиферромагнетизма соответственно). При b<0 и b_1>0 , (1) соответствует легкоплоскостной слабоферромагнитной фазе: $\mathbf{m}_0 \| OX$; $\mathbf{l}_0 \| OY$ (спонтанная намагниченность индуцирована антисимметричным взаимодействием Дзялошинского).

Расчет показывает, что соответствующая система материальных соотношений для вышеуказанных случаев структурно имеет вид (индексы верхние индексы “*” и “T” отвечают соответственно комплексному сопряжению и транспонированию):

$$\mathbf{B} = \hat{\mu}\mathbf{H} + \hat{A}^*\mathbf{E}\ ; \qquad \mathbf{D} = \hat{\varepsilon}\mathbf{E} + \hat{A}^T\mathbf{H} \qquad (2)$$

Проведенный анализ, в частности показал, что если извне на поверхность скомпенсировано (СК) легкоосного (ЛО) АФМ с нормалью $\mathbf{n}$ падает объемная волна ТМ или ТЕ типа, то под влиянием $\mathbf{E}_0 \| \mathbf{n}$ максимум интенсивности возбуждаемой в рассматриваемом магнетике соответствующей однопарциальной эванесцентной волны реализуется для тех сочетаний частоты и угла падения, при которых вдоль поверхности в СК ЛО АФМ распространяется поверхностная волна ТМ- или ТЕ типа. У такой волны мгновенный поток энергии через поверхность СК ЛО АФМ в любой момент времени равен нулю, что по аналогии с [2-4] позволяет назвать ее особой поверхностной волной. Дисперсионные соотношения особой поверхностной волны ТМ- типа отвечают спектру поверхностного магнитного поляритона на границе раздела “СК ЛО АФМ -идеальный металл”, тогда как частота и волновое число особой поверхностной волны ТЕ- типа соответствуют спектру поверхностного магнитного поляритона на границе “СК ЛО АФМ -идеальный магнетик”. Что касается возбуждения в рассмотренном магнетике особой объемной волны при условии, что угол падения отвечает предельному углу ПВО, то для рассматриваемых случаев, в отличие от $\mathbf{E}_0 \perp \mathbf{n}$, при $\mathbf{E}_0 \| \mathbf{n}$ такая возможность не реализуется.

При анализе свойств эванесцентных волн на границе немагнитного диэлектрика с нескомпенсированным ЛП ЦС АФМ в слабоферромагнитной фазе, предполагалось, что $(\mathbf{m}_0\mathbf{E}_0) = 0$, а так же одновременно $\mathbf{l}_0 \| \mathbf{E}_0$ или $\mathbf{l}_0 \perp \mathbf{E}_0$. Рассматривались только такие

геометрии распространения, для которых одновременно с $(\mathbf{n}\mathbf{E}_0)=0$ или $\mathbf{n}\,||\,\mathbf{E}_0$ также и $(\mathbf{m}_0\mathbf{n})=0$. Анализ проводился с учетом эффектов киральности и КМОВ. В частности было показано, что гибридизация эффектов гиротропии и КМОВ приводит при $|\mathbf{E}_0| \neq 0$ к ряду дополнительных особенностей по сравнению со случаем $|\mathbf{E}_0| = 0$ ($\mathbf{m}_0 \neq 0$):

1) если угол падения объемной волны ТМ или ТЕ на поверхность рассматриваемого нескомпенсированного АФМ равен предельном углу ПВО, то как при $\mathbf{n} \perp \mathbf{E}_0$ так и при $\mathbf{n}\,||\,\mathbf{E}_0$ для формирующейся в магнетике объемной волны только усредненный по временному периоду колебаний поток энергии через границу раздела магнитной и немагнитной сред равен нулю.

2) Как при $\mathbf{n} \perp \mathbf{E}_0$ так и при $\mathbf{n}\,||\,\mathbf{E}_0$ возможно формирование особых поверхностных волн ТМ или ТЕ типа, спектр которых характеризуется однонаправленностью. В случае $\mathbf{n}\,||\,\mathbf{E}_0$ частотный диапазон в котором располагаются особые поверхностные волны ТМ- или ТЕ- типа будет зависеть от знака $(\mathbf{n}\mathbf{E}_0)$, а их групповая скорость может быть как положительной так и отрицательной при одном и том же знаке тангенциальной составляющей волнового вектора.

3) Если частота и волновое число падающей извне на поверхность рассматриваемого АФМ объемной волны ТМ или ТЕ типа одновременно удовлетворяют закону дисперсии особой поверхностной волны соответствующей поляризации в АФМ, то коэффициент прохождения в этом случае будет достигать максимума.

4) При $\mathbf{n} \perp \mathbf{E}_0$ амплитуда как эванесцентной, так и особой поверхностной волны ТМ- или ТЕ- типа может не просто экспоненциально убывать вглубь магнитной среды, но при этом испытывать и пространственные осцилляции. При этом знак проекции фазовой скорости на направление нормали к границе раздела сред **n** как для эванесцентной, так и объемной волны ТМ- или ТЕ- типа будет зависеть от того левую или правую тройку образуют вектора $\mathbf{E}_0$, **n** и $\mathbf{m}_0$.

5) для $\mathbf{n}\,||\,\mathbf{E}_0$ существуют диапазоны частот, в которых падающая извне на поверхность АФМ объемная волна ТМ или ТЕ типа будет иметь два предельных угла ПВО при одном и том же знаке угла падения относительно нормали к поверхности. Кроме того, области формирования эванесцентных волн ТМ или ТЕ типа на плоскости параметров “частота – волновое число” будут располагаться несимметрично относительно инверсии направления распространения.

[1] Л. Новотный, Б. Хехт. Основы нанооптики. Физматлит, М. (2009). 484 с.
[2] В.И. Альшиц, В.Н. Любимов. ЖЭТФ **128,** 904 (2005).
[3] В.И. Альшиц, В.Н. Любимов, А. Радович. ЖЭТФ **131,** 14 (2007).
[4] В.И. Альшиц, В.Н. Любимов. Кристаллография **54,** 989 (2009).
[5] Д.В. Кулагин, А.С. Савченко, А.С. Тарасенко, С.В. Тарасенко, В. Г. Шавров. Письма в ЖЭТФ **95,** 253 (2012).
[6] Г.С. Кринчик. Физика магнитных явлений. Изд-во МГУ, М. (1985). 363 с.
[7] А.С. Боровик-Романов, Н.М. Крейнес, А.А. Панков, М.А. Талалаев. ЖЭТФ **64,** 1762 (1973).
[8] А.С. Савченко, С.В. Тарасенко. Опт. и спектр. **98,** 431 (2005).

СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КАТИОН-ЗАМЕЩЕННЫХ СУЛЬФИДОВ $V_XMn_{1-X}S$

[1]Рябинкина Л.И., [1]Романова О.Б., [1]Киселев Н.И., [2]Янушкевич К.И.

[1]Институт физики им. Л.В.Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия
[2]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», 220072 Минск, Республика Беларусь

В настоящее время активно ведется поиск, синтез и исследование перехода металл-диэлектрик (ПМД) и эффекта колоссального магнитосопротивления (КМС) в халькогенидах 3d – элементов MexMn1-xS (Me-Cr, Fe, Co), созданных на основе моносульфида марганца [1,2].

Поиск новых соединений неупорядоченных систем легированных и примесных полупроводников с переходом металл-диэлектрик и эффектом КМС является актуальной задачей [1-4]. Практическое значение подобных исследований заключается в расширении класса магнитных полупроводниковых веществ с КМС, которые находят применение в спиновой электронике и в оптоэлектронных устройствах [5].

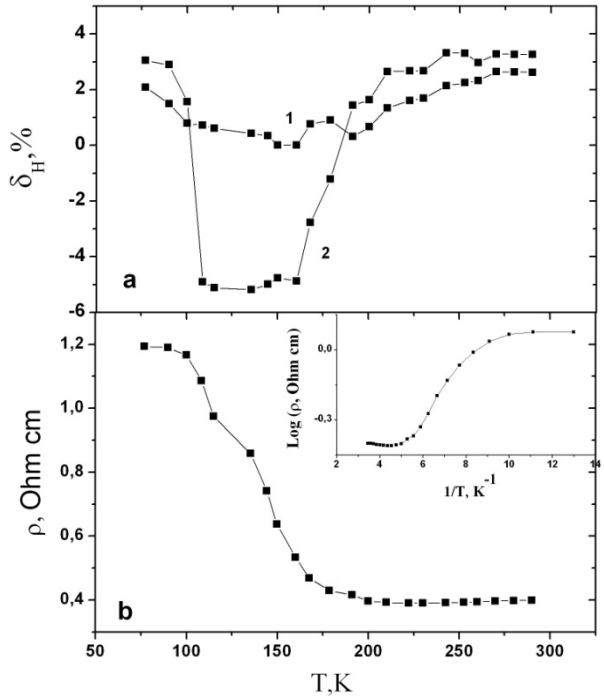


Рис.1 Температурные зависимости магнитосопротивления δ_H в полях 5 (1) и 10 (2) кЭ (a) и удельного электросопротивления ρ (b) для образца $V_{0,45}Mn_{0,55}S$.
На вставке: log ρ от 1/T для того же образца

В качестве материалов, перспективных для изучения эффектов ПМД и КМС, нами были выбраны сульфиды VxMn1-xS, созданные на основе антиферромагнитного полупроводника α-MnS. В настоящей работе сообщаются результаты исследования структурных, электрических, магнитных, магниторезистивных и гальваномагнитных (эффект Холла) свойств сульфидов $V_{0,45}Mn_{0,55}S$ в области температур 77-300К в различных магнитных полях (H=5, 10, 15, 21 кЭ) с целью выявления возможности реализации эффекта КМС в новых сульфидных соединениях и изучения влияния магнитного поля на их электронную структуру. Образцы синтезированы по керамической технологии ампульным методом из чистых элементов V, Mn и S и согласно данным рентгеноструктурного анализа представляли собой твердые растворы с ГЦК решеткой α-MnS (структура NaCl). Характер изменения параметра решетки a(T) твердого раствора $V_{0,45}Mn_{0,55}S$ в области температур 80-300К аналогичен изменению a(T) для моносульфида α-MnS, что позволяет сделать предположение о наличии структурного перехода из кубической в ромбоэдрическую фазу в $V_{0,45}Mn_{0,55}S$ в интервале температур 140-160К [6].

Образец $V_{0,45}Mn_{0,55}S$ является антиферромагнетиком (T_N=130К) и имеет полупроводниковый тип проводимости с энергией активации ΔE=0,02 эВ. Ниже 100К и

выше 200К наблюдается практически безактивационный тип проводимости. В области температуры ~ 180К наблюдается переход от полупроводникового типа проводимости к полуметаллическому (ПМД), который сопровождается изменением магнитных свойств и структуры (рис.1).

В области ПМД при ~180К для X=0,45 в поле 4,5кЭ наблюдается отклонение от закона Кюри-Вейсса в температурной зависимости восприимчивости $1/\chi$ от Т, при этом парамагнитная температура Кюри Θ выше 180К составляет -570К. При увеличении магнитного поля до 10 кЭ наблюдается рост намагниченности в образце $V_{0,45}Mn_{0,55}S$ и нелинейный характер ее зависимости от поля в магнитоупорядоченной области [6].

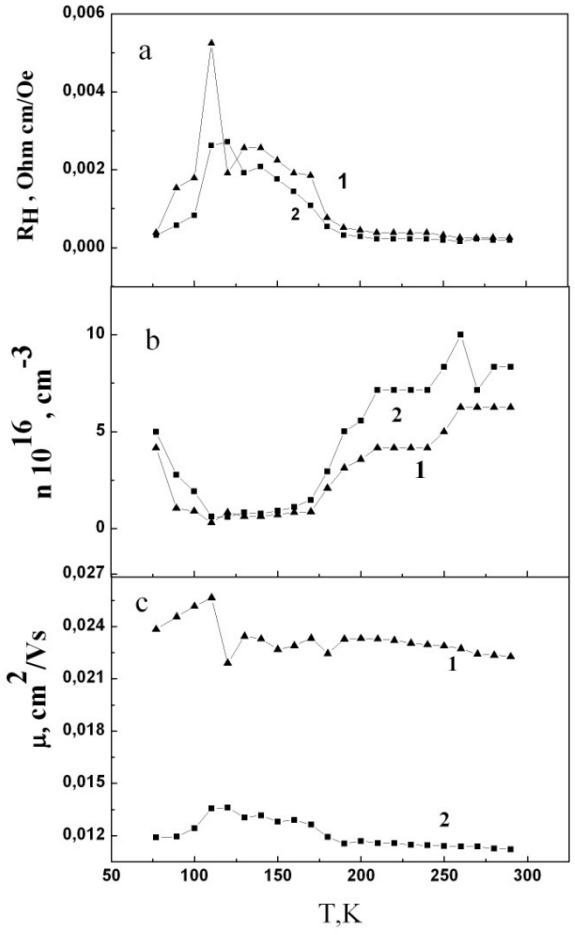


Рис.2 Температурные зависимости постоянной Холла R_H (a), концентрации носителей заряда (b) и их подвижности μ (c) в магнитных полях 5 (1) и 10 (2) кЭ (a) для образца $V_{0,45}Mn_{0,55}S$.

В результате исследования магниторезистивных свойств сульфида $V_{0,45}Mn_{0,55}S$ обнаружена зависимость сопротивления от магнитного поля в интервале температур 77-300К и магнитных полей до 21 кЭ. Установлена зависимость температурного хода, величины и знака магнитосопротивления ($\delta_H=(\rho_H-\rho_0)/\rho_H$) от магнитного поля (рис.1). В поле Н=5кЭ эффект магнитосопротивления δ_H положителен во всей области температур. С возрастанием величины поля наблюдается смена знака магнитосопротивления δ_H на отрицательный в области 100-180К, причем наибольшего значения δ_H достигает в поле Н=10кЭ (δ_H=-5%). С возрастанием поля эффект отрицательного КМС уменьшается и достигает δ_H=-2,5% в поле Н=21кЭ в той же области температур 100-180К. Ниже 100К и выше 200К эффект КМС имеет положительное значение для всех полей.

С целью выяснения механизма проводимости сульфидов VxMn1-xS и природы обнаруженного эффекта КМС были проведены измерения эффекта Холла для образцов $V_{0,45}Mn_{0,55}S$. Они позволили определить тип, концентрацию и подвижность носителей заряда исследуемого сульфида. Экспериментальные исследования эффекта Холла в катион-замещенных сульфидах VxMn1-xS проведены стандартным четырехконтактным методом на постоянном токе в интервале температур 77-300К в магнитных полях 5, 10 и 15 кЭ, направленных перпендикулярно плоскости образца.

На рис.2 представлены температурные зависимости постоянной Холла (R_H), концентрации носителей заряда (n) и их подвижности (μ) в магнитных полях 5 и 10 кЭ для образца $V_{0,45}Mn_{0,55}S$.

Постоянная Холла во всей области температур и магнитных полей имеет положительное значение, что подтверждает р-тип проводимости исследуемого образца. В области 180-300К (область положительного КМС) постоянная Холла слабо зависит от температуры и магнитного поля. С уменьшением температуры от 180К величина постоянной Холла R_H резко возрастает и в области отрицательного КМС достигает максимального значения с дальнейшим уменьшением ее величины при понижении температуры. Величина постоянной Холла R_H также уменьшается с ростом поля от 5 до 15 кЭ. Концентрация носителей заряда (n) имеет слабую температурную зависимость в области 110-180К (область отрицательного КМС), возрастая с понижением температуры от 110 К и с ее повышением от 180К. С ростом поля концентрация носителей возрастает, а ее величина $n \sim 10^{17}$ $см^{-3}$ на порядок ниже концентрации носителей заряда в α – MnS. Подвижность носителей (μ) слабо возрастает с понижением температуры, достигая небольшого максимума в области ~110К. С ростом поля величина подвижности падает и при температурах, близких к комнатным, имеет значение $\mu=0{,}006 см^2 в^{-1} с^{-1}$, что на порядок меньше подвижности носителей в α-MnS.

Уменьшение удельного электросопротивления с ростом поля может быть связано с возрастанием концентрации носителей заряда, согласно зависимости $\rho=1/en\mu$.

Анализ магнитных свойств позволил предположить, что в области перехода ПМД (Т~180К) в твердом растворе $V_{0,45}Mn_{0,55}S$ происходит делокализация носителей тока с образованием малых областей с ферромагнитным упорядочением (ферронов) в антиферромагнитной матрице, что согласуется с нейтронографическими измерениями [7]. Существование парамагнитных кластеров (ферронов) ниже температуры Нееля подтверждается также измерениями электронного парамагнитного резонанса ЭПР [6].

Таким образом, совокупность имеющихся на данный момент экспериментальных данных о физических свойствах сульфидов $V_XMn_{1-X}S$, а именно, расчеты магнитной фазовой диаграммы, данные измерений восприимчивости и намагниченности в полях до 10кЭ позволяют сделать предположение о магнитной неоднородности кристалла [3]. Согласно этой теории одним из возможных механизмов обнаруженного эффекта КМС в магнитных полупроводниках $V_XMn_{1-X}S$ может быть модель магнитного и электронного разделения фаз, близкая к теории протекания в сильнолегированных полупроводниках [8].

Работа поддержана грантами РФФИ –БРФФИ № 12-02-90004 Бел_а и F21R-060.

[1] Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, Н.И. Киселев, Д.А. Великанов, А.Ф. Бовина. Письма в ЖЭТФ **69**, 895 (1999). Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, А.Д. Балаев, Д.А. Балаев,. А.Ф. Бовина. Письма в ЖЭТФ **72**, 99 (2000).
[2] Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова, С.С. Аплеснин. Известия РАН сер. физ. **8**, 1115 (2008).
[3] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 833 (1996).
[4] Н.Ф. Мотт. Переходы металл-изолятор. Наука, М. (1979). 344с.
[5] А.В. Ведяев. УФН **172**, 1458 (2002).
[6]Г.В. Лосева, Л.И. Рябинкина, С.С. Аплеснин, А.Д. Балаев, А.Ф. Бовина, А.М. Воротынов, К.И. Янушкевич. ФТТ **39**, 1428 (1997).
[7] P. Burlet. Le titre de docteure'es-sciences physiques. Universite de Grenoble. (1968). 94p.
[8]Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. 1979. 416с.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК И МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Ni_XMn_{1-X}S$

[1]Рябинкина Л.И., [1]Романова О.Б., [1,2]Аплеснин С.С., [1]Киселев Н.И.

[1]Институт физики им. Л.В.Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия
[2]Сибирский государственный аэрокосмический университет им. ак. М.Ф. Решетнева, 660014 Красноярск, Россия

В связи с интенсивным развитием микроэлектроники и спинтроники возрос интерес к исследованиям магнитных полупроводниковых материалов, обладающих переходом металл-диэлектрик (ПМД) и эффектом колоссального магнитосопротивления (КМС). Катион-замещенные сульфиды $Me_XMn_{1-X}S$ (Me-3d металл), синтезированные на основе антиферромагнитного (АФМ) полупроводника α-MnS с ГЦК решеткой типа NaCl, являются перспективными материалами для изучения этих эффектов [1-3].

Известно, что моносульфид марганца α-MnS является изолятором Мотт-Хаббарда и имеет антиферромагнитное упорядочение второго типа с ферромагнитно упорядоченными спинами в параллельных (111) – плоскостях и ромбоэдрическим искажением решетки вдоль одной из диагоналей куба. Температура структурного перехода T_S в α-MnS сравнима с температурой Нееля (T_N~150K). В области магнитного перехода антиферромагнетик – парамагнетик (~150K) моносульфид марганца α-MnS претерпевает переход диэлектрик-полупроводник с изменением величины электросопротивления на шесть порядков (от ~10^8 Ом см до ~10^2 Ом см) и энергии активации на порядок (от 0,03 эВ до 0,3эВ), в диэлектрической и парамагнитной фазах, соответственно [2]. Соединение α-MnS является полупроводником р-типа в парамагнитном (РМ) состоянии вплоть до ~500К. В парафазе в области температур 200÷250К в α-MnS обнаружено отрицательное магнитосопротивление (δ_H = -12% для плоскости (111) в поле Н=10кЭ) со сменой знака магнитосопротивления на положительный при понижении температуры в области структурного и антиферромагнитного переходов.

Монокристаллы NiS кристаллизуются в гексагональной структуре типа NiAs B8, пространственной группы $P6_3/mmc(D^4_{6h})$ в высокотемпературной фазе (T>264K). При T_N~264K у гексагональной NiS с понижением температуры происходит скачкообразное увеличение параметров элементарной ячейки и резкий скачок электросопротивления в 60-80 раз при температуре перехода. Этот резко выраженный фазовый переход первого рода у NiS сопровождается изменением знака носителей тока с минуса на плюс при понижении температуры, что подтверждают данные термоэдс и эффекта Холла. NiS является полупроводником ниже T_N и металлом выше T_N с частично заполненными $3d(e_g)$ зонами [4]. Гигантское магнитосопротивление в NiS (-1530%) наблюдалось в магнитном поле 40кЭ при температуре ~ 268 К. Механизм магнитосопротивления обусловлен переходом, вызванным магнитным полем, от АФМ аномально металлической фазы к РМ металлической фазе ниже 270К [5].

Этот факт позволил предположить возможность реализации эффектов КМС и переходов металл- диэлектрик (ПМД) в катион-замещенных сульфидах $Ni_XMn_{1-X}S$, созданных на основе α-MnS.

В настоящей работе сообщаются результаты исследования структурных, электрических, магнитных и магниторезистивных свойств сульфидов $Ni_XMn_{1-X}S$ ($0<X\leq0.1$) в

области температур 77-300К в разных магнитных полях (Н=5,10 и 15 кЭ) с целью изучения влияния магнитного поля и электронного допирования на их электронную структуру.

Образцы для исследований синтезированы ампульным методом из порошков Ni, Mn и S чистотой не ниже 99,9% путем отжигов в течение недели в два этапа. Контроль полноты сульфидирования осуществлялся методом рентгенофазового анализа и весовым методом.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа образцы представляли собой твердые растворы с ГЦК решеткой α-MnS (структура NaCl), параметр элементарной ячейки *a* которых уменьшается от значения 5,24Å для MnS до 5,21Å для $Ni_{0,05}Mn_{0,95}S$, в соответствии с уменьшением ионного радиуса катиона замещения (r=0.83Å для Mn, r=0.79Å для Ni).

Из температурной зависимости обратной величины магнитной восприимчивости следует, что образцы $Ni_XMn_{1-X}S$ являются антиферромагнетиками. Температура Нееля возрастает с ростом концентрации никеля (T_N=180K для X=0,05 и T_N=200K для X=0,1). Выше T_N характер температурной зависимости намагниченности описывается законом Кюри-Вейсса, подобно аналогичной зависимости для моносульфида α-MnS [2].

Температурная зависимость удельного электросопротивления для образца с X=0,05 свидетельствует о полупроводниковом характере его проводимости (рис.1c). При этом наблюдается резкое уменьшение электросопротивления ρ (на 7 порядков) с ростом температуры в магнитоупорядоченной области (130-180К) и возрастание энергии активации ΔЕ на порядок (от 0,03эВ до 0,3эВ при переходе от диэлектрика к полупроводнику). Аналогичное поведение электросопротивления и изменение энергии активации электронов проводимости наблюдается у α-MnS в области перехода диэлектрик-полупроводник. Отличие от α-MnS заключается в том, что низкотемпературный переход диэлектрик-полупроводник в катион-замещенных сульфидах $Ni_XMn_{1-X}S$ наблюдается в магнитоупорядоченной области ($T<T_N$), а у α-MnS он наблюдается в области магнитного фазового перехода антиферромагнетик-парамагнетик ($T\approx T_N$) и сопровождается ромбоэдрическим искажением решетки и тепловой аномалией.

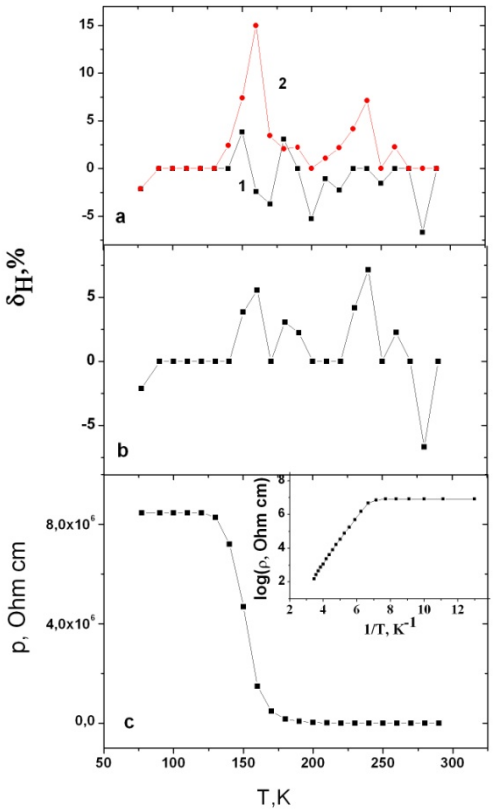


Рис.1 Температурные зависимости магнитосопротивления в магнитных полях 5 (1), 10 (2) кЭ (a), 15 (3) кЭ (b) и температурная зависимость удельного электросопротивления ρ (c) для образца $Ni_{0,05}Mn_{0,95}S$
На вставке температурная зависимость logρ (1/T) для того же образца.

Низкотемпературный переход диэлектрик-полупроводник, наблюдаемый в $Ni_{0,05}Mn_{0,95}S$ в магнитоупорядоченной фазе при 130К, вероятно, связан с структурным переходом из кубической в ромбоэдрическую фазу, аналогично α-MnS [2].

В парафазе ($T>T_N$) у $Ni_{0,05}Mn_{0,95}S$ наблюдается переход от полупроводникового р-типа проводимости к полуметаллическому с практически постоянным значением удельного электросопротивления ρ (Т), указывающим на вырожденное состояние электронов

проводимости. Дырочный тип проводимости в твердых растворах $Ni_{0,05}Mn_{0,95}S$ подтверждается измерением коэффициента Зеебека α, который имеет положительный знак во всей области температур [4].

В области температур магнитного фазового перехода (T~180K) у $Ni_{0,05}Mn_{0,95}S$ наблюдаются изменения и в коэффициенте теплового расширения, а при понижении температуры в магнитоупорядоченной области имеет место отрицательное изменение деформации (ΔL/L), указывающие на сжатие решетки, что находится в корреляции с результатами рентгеновских исследований [4].

В результате исследования магниторезистивных свойств сульфида $Ni_{0,05}Mn_{0,95}S$ обнаружена зависимость сопротивления от магнитного поля в интервале температур 77-300K и магнитных полей 5, 10 и 15 кЭ. Зависимость температурного хода, величины и знака магнитосопротивления от магнитного поля $\delta_H=((\rho(H)-\rho(0))/\rho(H))100\%$ имеет сложный характер (рис.1). В поле 5 кЭ наблюдается отрицательное магнитосопротивление ($\delta_H \sim -7\%$) в парамагнитной области (T>180K) (в области вырожденного состояния электронов проводимости). С понижением температуры в области перехода диэлектрик – полупроводник происходит смена знака магнитосопротивления δ_H на положительный с дальнейшим уменьшением его величины в магнитоупорядоченной области (в диэлектрическом состоянии магнитосопротивление отсутствует $\delta_H=0$). В полях 10 и 15 кЭ наблюдается положительное значение магнитосопротивления с максимальным развитием эффекта $\delta_H=15\%$ в поле H=10кЭ в интервале температур 130-180K (область перехода диэлектрик-полупроводник). В магнитоупорядоченной области (T<130K), в состоянии антиферромагнитного диэлектрика магнитосопротивление у образца $Ni_{0,05}Mn_{0,95}S$ не наблюдается.

Для выяснения механизма проводимости и природы обнаруженных эффектов ПМД и КМС в сульфидах $Ni_XMn_{1-X}S$ необходимы дальнейшие исследования эффекта Холла, позволяющие определить тип, концентрацию и подвижность носителей заряда исследуемых сульфидов.

Работа поддержана грантами РФФИ –БРФФИ № 12-02-90004 Бел_а и F21R-060.

[1] Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, Н.И. Киселев, Д.А. Великанов, А.Ф. Бовина. Письма в ЖЭТФ **69**, 895 (1999). Г.А. Петраковский, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, А.Д. Балаев, Д.А. Балаев, А.Ф. Бовина. Письма в ЖЭТФ **72**, 99 (2000).

[2] Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова, С.С. Аплеснин. Известия РАН сер. физ. **8**, 1115 (2008).

[3] С.С. Аплеснин, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова, Д.А. Великанов, А.Д. Балаев, Д.А. Балаев, К.И. Янушкевич, А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, О. Н. Бандурина. ЖЭТФ **133**, 875 (2008).

[4] S.S. Aplesnin, O.B. Romanova, L.I. Ryabinkina, G.I. Makovetskii, O.F. Demidenko, A.I. Galyas, K.I. Yanushkevich. Proceedings the 19 th International Conference on Magnetism with Strongly Correlated Electron Systems. Busan, Korea, 209 (2012).

[5] Peng Chen, You Wei Du. J. Phys. Soc. of Japan **70** 209 (2001).

THE HYPOTHESIS OF ELASTIC STRESSES IN THE PHYSICAL PROCESSES OF FORMATION PROPERTIES AND PHASE TRANSITIONS

Polyakov P.I.

Institute For Physics of Mining Processes, 83114, Donetsk, Ukraine

While studying a complex state of material, a researcher faces a great amount of information without proper treatment of the results. The empirical principles are not formulated correctly that does not contribute to the understanding of reality. A very complex task of a researcher is the control of intuition that allows one to distinguish sign of objective universality. Otherwise, it is impossible to suggest a real model of the studied physical process where any quantitative changes do not influence the basic physical principles forming the structure of a solid and cover a wide variety of macroand microscopic properties of the studied system.

Now we shall evaluate the levels of energy contribution in the course of consideration of critical phenomena and properties. This matter touches upon principal questions of the direct relation between thermodynamic parameters and structure evolution through the mechanisms of elastic stresses affecting the volume and other parameters controlling the structural phase transitions andthe properties of phase states.

The most explicit demonstrations of this phenomenon are Kapitsa's linear law and the statement of deforming effect of H-magnetic field [1], linear laws of elasticity under pressure in the works of Bridgman [2] and Vereschagin [3]. The conception is also confirmed by linear regularities of conductivity in superconductors within a wide temperature range [4] and structure parameters [5]. Very important results of established analogies of P-T-H effect on the resistive, resonance properties and phase transitions are presented in [6]. They determine the causing role of transformed energies of elastic strains.

We shall estimate the energy of Coulomb interactions as 1÷10 eV, the influence of the crystal field as 0.1÷1 eV, spin-orbit relationship as 10-2÷10-1 eV, spin-spin (magnetic) bond as 10-4 eV, electron-nuclear bond as 10-4÷10-5eV. According to our estimations, the energy of elastic stresses with taking into account the coefficient of compressibility is 1÷10 eV.

Unfortunately, methods of investigations under the hydrostatic pressure were far from being perfect at that time. Our result shows only a combined TPH effect through mechanisms of ED stresses. It provides an objective consideration of physical processes; otherwise, new approaches cannot be elaborated. Far in the past, the lack of experiment could not give an impulse to the development of model-theoretical representations to substantiate real physical processes.

The magnetism of magnet-containing structures can get the most effective consideration from the viewpoint of the experiment. There the real physical process is registered if the form of the evolution of the properties of a solid that testifies the regular bond of the changes of the crystal structure and the electronic and magnetic properties.

Model representations treat the energy to a first approximation without sensibility to phase transitions. Directly calculating the energy, the models do not pay proper attention to magnetoelastic interactions and magnetization. We should keep in mind that magnetoleastic interactions are nothing but bulk striction based of the elastic bond between neighbor non-compensated spins. Thus, all changes of interatomic distances result in both the changesof the volume and the lattice form followed by the modification of the properties.

Magnetization is a consequence of the influence of the magnetic field on magnetically non-compensated constituent of a particle provided it is high enough to affect the structure significantly.

We should take into account that quantum mechanical forces forming the magnetism are of short range in fact, so deep understanding of the regularity if interaction is necessary for the estimation of this process.

The elastic energy is an immediate energy of long range. These are elastic stresses in the structure that form the linearity of the magnetization regardless of important details of microscopic interactions. By definition, atoms and molecules have small magnetic moments of non-compensation. The structure is the totality of molecules and atoms brought into the sites of the structure (several atoms and molecules) and bound in the lattice by the compatibility of valent and free electrons.

The state of the structure and its predisposition to paramagnetism is formed by high-temperature physical and chemical processes where the magnetic factor is absent by definition. In other words, the high-temperature area has no ability for magnetization.

The succeeding cooling and bulk compression result in the loss of heat energy transformed into the loss of the energy of the elastic stresses in the structure. This process is followed by the linear evolution of the parameter due to the mechanisms of bulk elasticity.

This process is the factor forming the spin non-compensation of sufficient intensity at the proper state of the structure that allows the structure to react on the magnetoelasticity and magnetization in the applied magnetic field. These are the approaches of the analysis that permit to define the causal role of the laws of bulk elasticity in the formation of the magnetism as well as their leading role in the first and second order structural phase transitions.

The object of the present paper is an analysis, drawing analogies and generalization of regularities of an evolution of structural phase transitions and properties in different multi-component structures of magnet-containing. It is also aimed at the presentation of unambiguous T-P-H impact through mechanisms of EAD stresses and settling the question of the presence of anomalies and regularities in view of the laws of the bulk elasticity. We will also specify the peculiarity of a structural phase transition at T=0 K and an opportunity to treat this critical point as a triple one.

As the considered problem is ambiguous, I should like to cite academician P.L. Kapitsa: ”Science develops as follows - the ascertained facts remain unshakable, while theory is constantly changing, developing and is under revision. The most powerful spur to the development of a theory is from a new experimental fact which contradicts a settled view…”. So, the main motive power in the development of physics is the search for and the revealing of contradictions.

[1] P. Kapitza. The strong magnetic fields. Nauka, Moscow. (1988). 416 p.

[2] P. Bridgmen. Physics of high pressure. Nauka, Moscow. (1935) 240 p.

[3] L.F. Vereshchagin. Selected Works. A solid state under high pressures. Nauka, Moscow. (1981). 286 p.

[4] A.U. Sleyt, R.P. Messmer et.al. Hightemperature superconductors. Mir, Moscow. (1988). 400 p.

[5] R.F.C. Marques, M. Jafelicci Jr. et al. JMMM, 226-230, p.812-814, (2001).

[6] P.I. Polyakov and T.A. Ryumshina. Magnetism andlows of bulk elasticity. Transworld research network, India, Kerala. (2009). 196 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИФЕРРОИКА $Eu_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ С ПОМОЩЬЮ μSR-МЕТОДА

[1]Воробьев С.И., [1]Геталов А.Л., [2]Головенчиц Е.И., [1]Комаров Е.Н., [1]Котов С.А., [1]Павлова И.И., [1]Морослип А.Э., [2]Санина В.А., [1]Щербаков Г.В.

[1]Петербургский Институт Ядерной Физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», 188300 Ленинградская область, г. Гатчина, Орлова роща, Россия.
[2]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия.
E-mail: vsiloa@pnpi.spb.ru

Мюонный метод ранее был уже использовали для изучения свойств мультиферроиков $EuMn_2O_5$ [1] и $GdMn_2O_5$ [2]. Было обнаружено несохранение асимметрии a_s при переходе образца в магнитоупорядоченное состояние. В данной работе представлены результаты исследований магнитных свойств мультиферроика $Eu_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ с помощью μSR-метода в интервале температур 10 – 300 K. Эксперименты проводились на μSR-установке, расположенной на выходе мюонного канала синхроциклотрона ПИЯФ [3]. Использовался мюонный пучок с импульсом p_μ = 90 МэВ/с, импульсным разбросом $\Delta p_\mu/p_\mu$(FWHM) = 0.02 и продольной поляризацией $P_\mu \sim 0.90 – 0.95$. Образец помещался в криостат, который позволял устанавливать и регулировать температуру в области 10 – 300 К с точностью ~ 0.1 К. Использовалась система катушек Гельмгольца, позволяющая прикладывать в объеме образца внешнее магнитное поле от 5 Гс до 1.5 кГс, при этом стабильность тока питания катушек поддерживалась на уровне $\sim 10^{-3}$.

Образец $Eu_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ был по пространственным характеристикам таким же, как образец $EuMn_2O_5$, использованный в работе [1]. На рис.1 показано поведение величины a_s/a_0

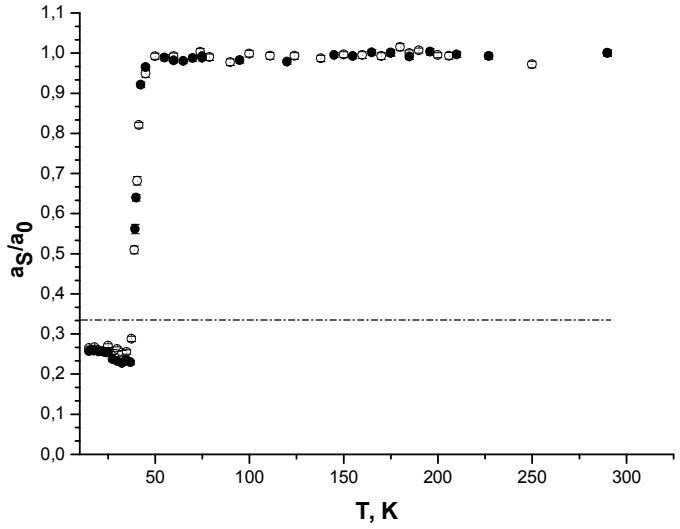


Рис. 1. Температурная зависимость остаточной асимметрии a_s, нормированной к полной асимметрии a_0; (светлые точки – керамический образец $Eu_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$; темные точки – керамический образец $EuMn_2O_5$); уровни нормированной асимметрии $a_s/a_0 = 1/3$ ($T < T_{N1}$) и $a_s/a_0 = 1$ ($T > T_{N1}$) отмечены штрих-пунктирными линиями

в зависимости от температуры образца (для двух образцов). Все измерения были выполнены в нулевом внешнем магнитном поле.

Были также выполнены измерения в трех различных режимах охлаждения (нагревания) образца (см. Рис. 2). Первый режим охлаждения (RUN1) представлял собой постепенный переход (охлаждение) от комнатной температуры (T = 290 K) до температуры образца T = 41 K с шагом $\Delta T \approx 10$ K до заданных температурных точек (где набирали статистику примерно в течение 2 часов). Затем достаточно быстрое (~1 час) охлаждение от 41 K до 15 K; после чего начиналось пошаговое нагревание ($\Delta T \approx 2.5$ K) с набором статистики (~2 часа/точку) до температуры $T > T_N = 40$ K. Второй режим охлаждения (RUN2) представлял собой быстрое (~1 час) охлаждение от температуры T=290 K до температуры образца T = 15 K, после чего начинался процесс нагревания с набором статистики в заданных точках (~6 часов/точку). Третий режим охлаждения (RUN3) состоял в том, что, начиная с температуры ~70 K (до 70 K охлаждение было быстрое ~1 час), начинали производить измерения с набором статистики (~2 часа/точку) с шагом $\Delta T = 5$ K. Таким способом охладили образец до температуры T = 15 K и начали нагревать образец с набором статистики (~2 часа/точку) от 17.5 K до ~75 K также с шагом $\Delta T = 5$ K.

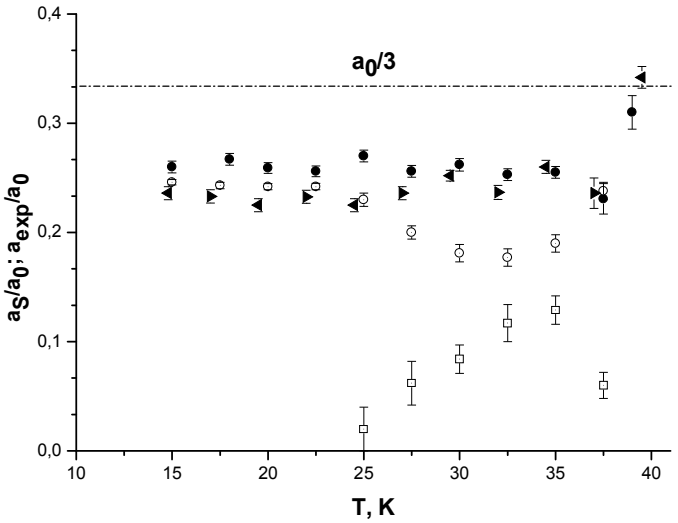


Рис. 2. Температурная зависимость остаточной асимметрии a_s, нормированной к полной асимметрии a_0 для образеца $Eu_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$; (темные точки точки – RUN1; светлые точки – RUN2, черные треугольники – RUN3 (треугольники ориентированы по изменению температуры); уровень нормированной асимметрии $a_s/a_0 = 1/3$ ($T < T_{N1}$) отмечен штрих-пунктирной линией

Видим значительные потери поляризации в области температур 15 K ÷ 40 K, причём потери поляризации зависят от режима охлаждения. В области температур 40 K ÷ 290 K ни каких особенностей не наблюдается. При температуре 40 K наблюдается переход из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное (АФМ) состояние. В области температур образца 15 K ÷ 25 K максимальные потери поляризации наблюдаются в режимах охлаждения RUN2 и RUN3; потери составляют величину ~30% от начальной поляризации. Максимальное отличие в потерях асимметрии для разных режимов охлаждения образца наблюдается в области температур 25 K ÷ 40 K (область несоразмерной фазы). В режимах

охлаждения RUN2 видим, что в области температур 25 К÷40 К появляется дополнительная фракция без магнитного порядка, обладающая большой скоростью релаксации.

Характер поведения скорости релаксации поляризации λ для образца $Eu_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ при изменении температуры образца (рис. 3) представлен в сравнении с образцом $EuMn_2O_5$ и практически не зависит от режима охлаждения. В области температур 80 К÷290 К никаких особенностей в температурной зависимости параметра λ не видно. Вблизи температуры перехода образца в магнитоупорядоченное состояние наблюдается заметный рост параметра λ. С понижением температуры образца в области $T < T_N$ (T_N – температура перехода) наблюдается монотонное уменьшение скорости релаксации λ.

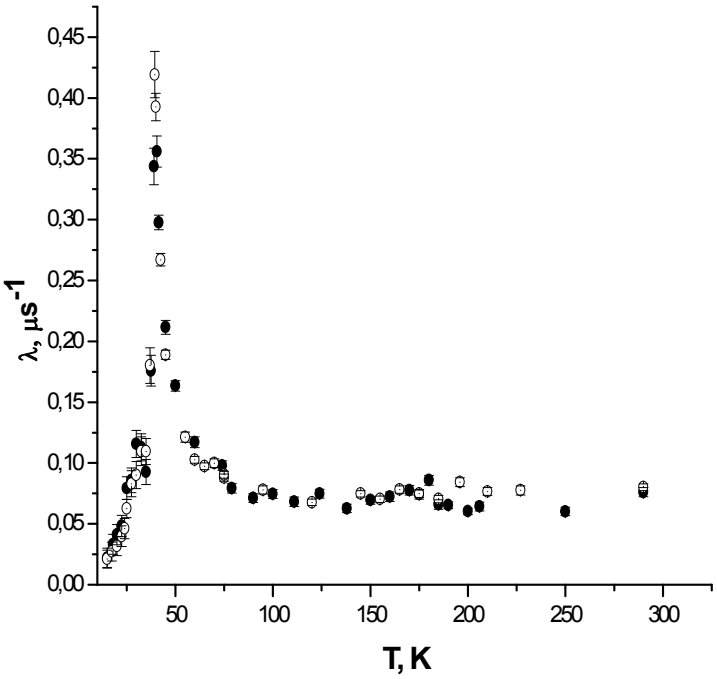


Рис. 3. Температурная зависимость скорости динамической релаксации λ (светлые точки – керамический образец $Eu_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$; темные точки – керамический образец $EuMn_2O_5$)

Таким образом видим, что допирование образца Се не сильно отразилось на поведение измеренных параметров a_s и λ. Обнаруженный ранее эффект потери асимметрии ниже температуры установления дальнего магнитного порядка $T_N = 40$ К [1, 2] сохранился на том же уровне (~25%). Если это связано с наличием ферромагнитных пар, образовавшихся в результате электронного легирования, то значит степень легирования в допированном образце такая же, как и в недопированом. Мы здесь говорим об исследовании в нулевых внешних магнитных полях.

[1] С.И. Воробьев, Е.И. Головенчиц, В.П. Коптев, Е.Н. Комаров, С.А. Котов, В.А. Санина, Г.В. Щербаков. Письма в ЖЭТФ **91**, 561 (2010).

[2] С.И. Воробьев, А.Л. Геталов, Е.И. Головенчиц, Е.Н. Комаров, В.П. Коптев, С.А. Котов, И.И Павлова, В.А. Санина, Г.В. Щербаков. ФТТ **55**, 422 (2013).

[3] С.Г. Барсов, С.И. Воробьев, В.П. Коптев, С.А. Котов, С.М. Микиртычьянц, Г.В. Щербаков. ПТЭ **50**, 36 (2007).

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫХ СВОЙСТВ МАНГАНИТОВОЙ КЕРАМИКИ СО СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМ МАРГАНЦЕМ, СПЕЧЕННОЙ ПРИ 1500 °С

Новохацкая А.А., Прилипко С.Ю., Жебель А.В., Ревенко Ю.Ф.

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
ул. Р. Люксембург 72, Донецк 83114, Украина

Керамические манганитыявляются интересным объектом исследования в связи с тем, что в них есть границы зерна, наличие которых приводит к появлению колоссального магнитосопротивления (КМС) в широком температурном интервале [1]. Кроме того, установлена зависимость КМС от размера зерна, который, как правило, контролируется температурой и временем спекания [2]. Помимо размера зерна на магниторезистивные свойства существенно влияет введение сверхстехиометрического марганца [3]. Ранее на керамике состава $La_{0.7}Mn_{1.3}O_{3\pm\Delta}$ [4] было показано, что спекание при температуре 1400 °С приводит к резкому росту зерна, выделению избыточного марганца на границе зерна и, кроме того, впервые обнаружено, что крупное зерно имеет сложную слоистую структуру. Появление такой микроструктуры зерна керамики приводит к возникновению магнитной неоднородности, снижению температуры Кюри (T_C) и уменьшению пика КМС вплоть до его исчезновения.Поэтому изучение влияние избыточного марганца на формирование микроструктуры манганитовой керамики и ее свойств является актуальным и позволяет получить новые знания необходимые для понимания физической природы КМС.

В работе показаны результаты исследования влияния сверхстехиометрического марганца на структуру и магниторезистивные свойства керамики состава $(La_{0.65}Sr_{0.35})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3\pm\Delta}$ (x=0.1, 0.2), спеченной при 1500 °С.

Керамические образцы были изготовлены из нанопорошков манганита с различным содержанием сверхстехиометрического марганца. Однофазные нанопорошки были получены по методике[5]. Для получения керамики порошки компактировались в заготовки с помощью холодного изостатического прессования (ХИП) давление 1 GPa и спекались в два этапа при 1000 °С в течении 5-и часов и при 1500 °С в течении 2-х часов, в режиме медленного нагрева и охлаждения (100 °С/ч) в атмосфере воздуха. Для восстановления кислородной стехиометрии все образцы отжигались на воздухе при температуре 300 °С в течении 5-6 ч. Микроструктура керамики исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-6490LV. Для выявления внутренней микроструктуры зерна образцы ломались, поверхности сколов термически травились при 1000 °С в течении 3-х часов. Дифференциальная магнитная восприимчивостьχасизмерялась на вибрационном магнитометре в переменном магнитном поле ~0,1 Oe на частоте 600 Hz в интервале температур 77-400 К. Для определения КМС эффекта проводилось измерение сопротивления стандартным четырехконтактным методом в магнитном поле H=0 и 5 kOe в интервале температур 77-400 К.

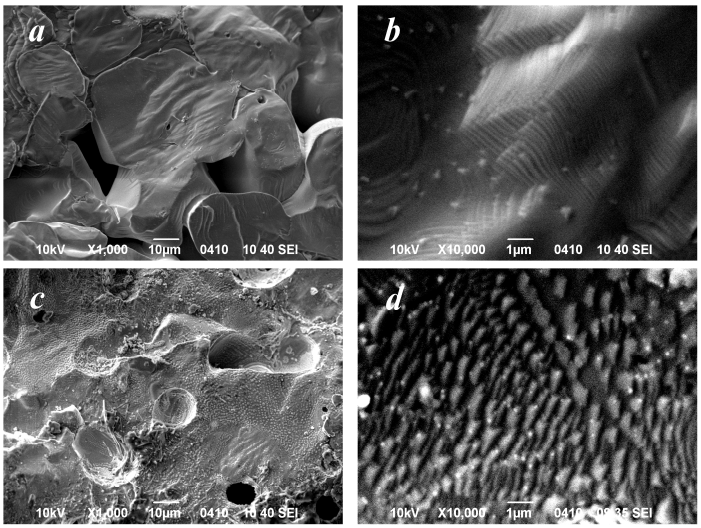


Рисунок 1.СЭМ микрофотографии сколов керамических образцов при x=0.1(*a,b*) и 0.2(*c,d*).

Результаты исследований микроструктуры представлены на рисунке 1.Следует обратить особое внимание на то, что разрушение этих образцов происходило исключительно транскристаллитное (см. рис.1*a*,*c*). Это обстоятельство, используя термическое травление, сделало возможным выявить внутреннюю структуру зерна. На микрофотографиях (см. рис.1*b*, *d*)видно, что внутренняя структура зёрен для обоих материалов представляет собой, в первом приближении,наноразмерные слои. Кроме того, увеличение *x*от 0.1 до 0.2 сопровождается изменением структуры слоев и их толщины от 180 до 290 нм. Появление такой квазислоистой структуры зерна, очевидно, связано с присутствием сверхстехиометрического марганца и его участием в формировании микроструктуры при спекании. Согласно [6] при нагреве многокомпонентного материала возможно плавление какой-либо составляющей (в данном случае избыточный марганец), и появление жидкой фазы оказывает существенное влияние на спекание и формирование микроструктуры. Кроме того, появление слоев внутри зерна вероятнее всего связано с механизмом секториального и зонального роста [7], который реализуется при росте кристалла в присутствии примесей. В данном случае, такой послойный рост может осуществляться в процессе растворения-осаждения при спекании в присутствии жидкой фазы, которой является расплавленный избыточный Mn.

Наблюдаемая эволюция микроструктуры керамики сопровождается существенным изменением ее магниторезистивных свойств. На рисунке 2 представлены экспериментальные кривые температурных зависимостей дифференциальной магнитной восприимчивости и КМС эффекта. Как видно из рис.2*a,*с увеличением x наблюдаются снижение по температуре фазовых переходов и увеличение их размытости. На вставке показано, что в образце с x=0.1 присутствуют триферромагнитные фазы с T_C=351,329 и 321К, а в образце с x=0.2 – ферромагнитные фазы с T_C=321 и 310 К. Этот факт свидетельствует о магнитной неоднородности зерен керамики, что вероятнее всего связано с присутствием слоев внутри зерна, которые возможно различны по химическому составу (с разным содержанием избыточного Mn и Sr). Аналогичная динамика наблюдается на кривых КМС эффекта (рис.2*b*). Как видно, с увеличением x растет величина пика КМС почти в 2 раза, увеличивается площадь области перехода и температура пика смещается в сторону низких температур.

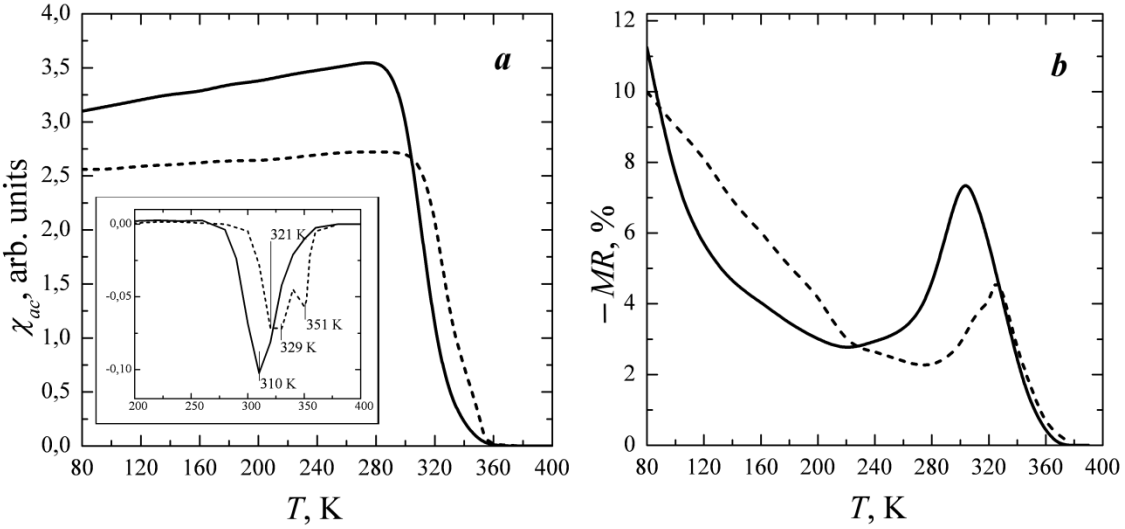


Рисунок 2. Температурные зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости (*a*) и магнитосопротивления (*b*) манганитовой керамики с x=0.1 (пунктир) и 0.2 (сплошная линия). На вставке – температурная зависимость производной дифференциальной магнитной восприимчивости для определения T_C.

Это обстоятельство дает возможность сделать вывод, что увеличение доли содержания сверхстехиометрического Mn способствуетобразованию слоев внутри зерна различной толщины и их вероятное отличие по химическому составу, а, следовательно, отличие их магнитных и резистивных свойств, что приводит к магнитной неоднородности всей системы и изменению КМС.

[1] Ning Zhang, Weiping Ding, Wei Zhong, Dingyu Xing, and Youwei Du. Phys. Rev. B **56**, 8138 (1997).

[2] Ning Zhang, Wei Yang, Weiping Ding, Dingyu Xing, Youwei Du. Solid State Communications**109**, 537 (1999).

[3] V.P. Dyakonov, I. Fita, E. Zubov, V. Pashchenko, V. Mikhaylov, V. Prokopenko, Yu. Bukhantsev, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, A. Nabialek, H. Szymczak. J. Magn. Magn.Mater. **246**, 40 (2002).

[4] Г.Я. Акимов, А.А. Новохацкая, С.Ю. Прилипко, Ю.Ф.Ревенко, ФТТ**54**, 1878 (2012).

[5] С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, Патент на "Способ получения нанокристаллических материалов на основе манганитов лантана", Украина, №94832 от 10.06.11.

[6] M.N. Rahaman, Ceramic processing and sintering. Second edition, Marcel Dekker, Inc. NewYork (2003), p.875.

[7] I. Sunagawa, Crystals. Growth, Morphology and Perfection, Cambridge University Press (2005), p. 308.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ РАБОЧЕГО ГАЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК НИКЕЛЯ

Джумалиев А.С., Никулин Ю.В., Филимонов Ю.А.

Саратовский филиал ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН,
Россия, г. Саратов, ул.Зеленая, д.38, 410019
E-mail: yvnikulin@gmail.com

Известно, что величина магнитных параметров пленки может определяться ее микроструктурным строением и кристаллографической ориентацией[1], в частности текстурой пленки. Кроме того, кристаллографическая ориентация пленки может определять склонность пленки к окислению[2]. На сегодняшний момент, возможность управления микроструктурой пленок Ni с текстурой (200) и (111) за счет изменения давления рабочего газа не обсуждалась. Поэтому, целью данной работы стало изучение влияния давления рабочего газа в диапазоне 0.09…1.33 Па на формирование микроструктуры текстурированных пленок Ni.

Напыление пленок проводилось методом магнетронного распыления на постоянном токе на подложки Si/SiO_2 при комнатной температуре. Напряжение на мишени составляло U≈-480В. Скорость напыления изменялась в диапазоне $\upsilon \approx 15…30$ нм/мин при увеличении давления рабочего газа от 0.09 до 1.33 Па. В работе исследовались пленки толщиной d≈300 нм. Методом рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-4, $\lambda \approx 0.1541$ нм, $Cu\text{-}K_\alpha$) установлено, что пленки Ni являются текстурированными с Г.Ц.К. кристаллической решеткой. Понижение давления аргона от 1.33 Па до 0.25-0.15 Па ведет к изменению текстуры растущей пленки от (111) к (200), которое сопровождается изменением микроструктурного строения пленки (рис.1А). Дальнейшее понижение давления аргона до 0.09 Па сопровождается значительным улучшением текстуры (200). Указанные изменения микроструктуры и текстуры пленок никеля могут быть связаны с увеличением миграционной способности адатомов и ростом размеров критических зародышей при снижении давления рабочего газа.

В условиях высокого давления рабочего газа P≈1.33-0.5Па на поверхности подложки образуется большое количество зародышей, которые при низкой миграционной способности адатомов никеля на подложке и высокой скорости напыления, растут в направлении поступления осаждаемого материала, формируя столбчатую микроструктуру пленки. Уменьшение давления рабочего газа до 0.25-0.15 Па приводит к увеличению миграционной способности адатомов, что способствует формированию пленок с квазиоднородной микроструктрой на начальных этапах роста. При этом столбчатая микроструктура формируется только при достижении пленкой определенной, критической толщины d^*≈150 нм [3]. Рост пленки при P≈0.13-0.09 Па приводит к тому, что при достижении толщины d^* однородная структура пленки переходит в зернистую. Изменение микроструктуры пленки при изменении ее толщины может быть связано с конкурирующим воздействием механизмов поверхностной диффузии и локальной нестабильности скорости роста из-за эффекта самозатенения [3,4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 13-07-01023, № 12-07-31155

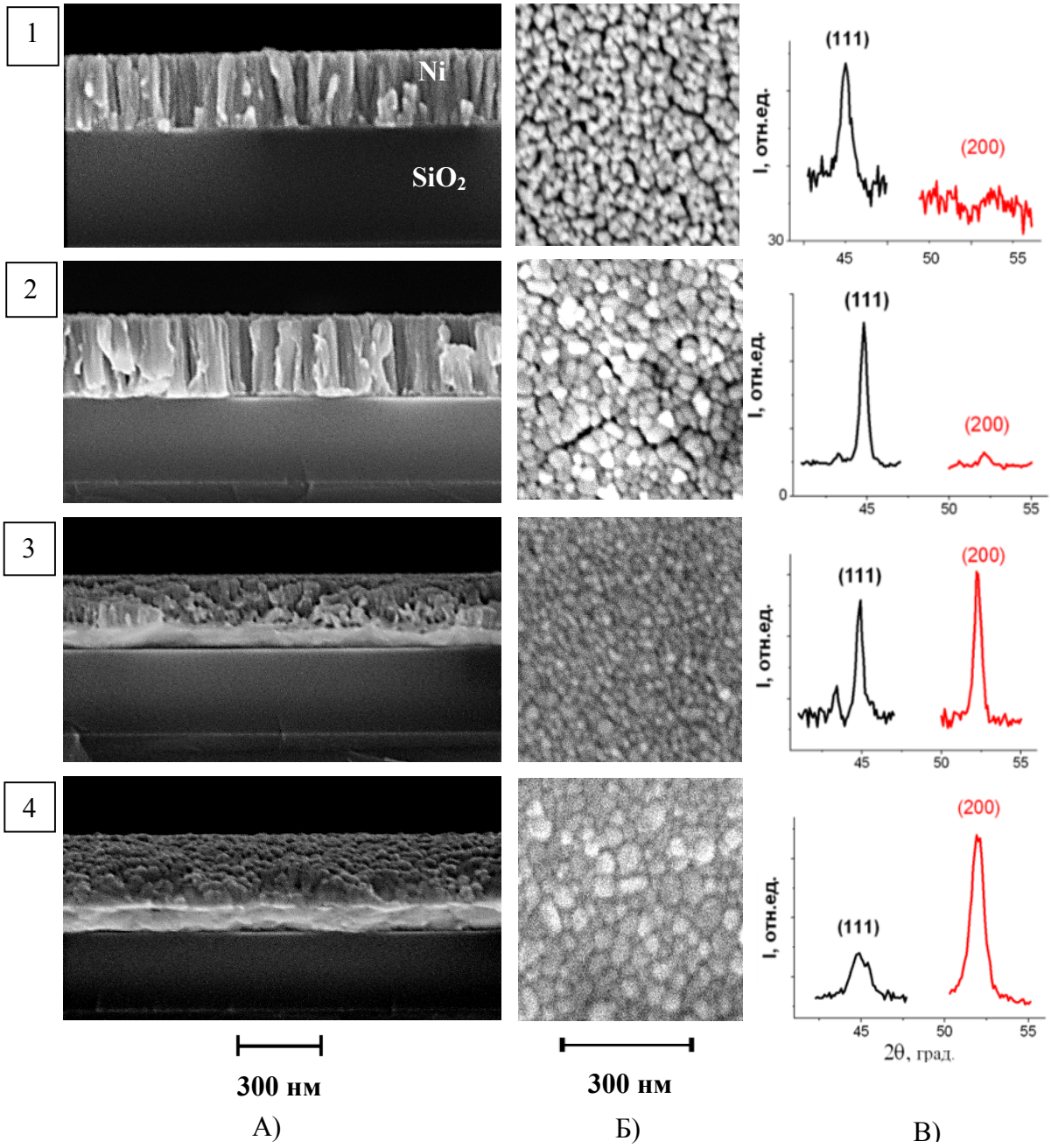


Рис. 1. СЭМ изображения поперечного сечения (А), поверхности (Б) и рентгеновские дифрактограммы (В) пленок Fe толщиной 300 нм, выращенных при различном давлении рабочего газа Р и обладающих различной текстурой: 1 - Р≈1.33 Па, текстура (111); 2- Р≈0.5 Па, текстура (111) ; 3-Р≈0.25-0.15 Па, текстура (200); 4-Р≈0.13-0.09 Па, текстура (200). Масштаб для колонок А и Б -300 нм.

[1] S. Hameed, P. Talagala, R. Naik JMMM. v. 242-245, p. 1264-1266, (2002)
[2] F. Czerwinski and J.A. Szpunar Textures and Microstructures, Vol. 34, p. 197-204 (2000)
[3] R.P.U. Karunaisiri, R. Bruinsma, J. Rudnick . Phys.Rev.Lett, v. 62. № 7, p. 788, (1989)
[4] Karl Heinz Müller J. Appl. Phys. 58, 2573, (1985)

ПРИЧИНЫ БОЛЬШОГО МАГНИТОРЕЗИСТИВНОГО ЭФФЕКТА В КОБАЛЬТИТАХ $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$

[1]Никитин А.В., [1]Лобановский Л.С., [2]Добрянский В.М., [1]Ковецкая М.И.

[1]ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, e-mail: shyrik_n@physics.by
[2]Белорусский государственный аграрный технический университет,
220023 РБ, г. Минск, пр. Независимости, 99

Кобальтиты со структурой типа перовскита представляют значительный интерес, так как они являются перспективными материалами для различных технологических применений и проявляют большое разнообразие фазовых превращений, обусловленное реализацией различных спиновых состояний ионов кобальта [1]. Установлено, что в системе твердых растворов $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ вблизи $x \approx 0.18$ происходит формирование металлического ферромагнитного состояния, тогда как при меньших концентрациях стронция реализуется состояние типа спинового стекла и обнаружен гигантский магниторезистивный эффект [2]. Однако в $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ незначительно допированном ионами бария ($x \sim 0.2$) выявлены диэлектрическая антиферромагнитная и полупроводниковая ферромагнитная фазы, которые при увеличении содержания бария переходят в металлическое ферромагнитное состояние [3]. Вблизи точки Кюри магнитосопртивление незначительно, так как парамагнитная фаза является проводящей [1-3]. Близкие к стехиометрическому содержанию кислорода $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ и $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_3$, несмотря на схожесть магнитных свойств, проявляют различные магнитотранспортные свойства. Оба эти соединения являются ферромагнетиками с $T_C \sim 250$ К и 180 К, соответственно. $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ проявляет металлический характер проводимости в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах, однако $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_3$ ниже точки Кюри при $T_{MI} \sim 140$ К переходит из металлического в слабо выраженное полупроводниковое состояние [5, 6]. $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_3$ проявляет значительный магниторезистивный эффект при низких температурах [5, 6], тогда как в $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ магниторезистивный эффект при низких температурах практически отсутствует [7]. Для того чтобы понять причины большого магниторезистивного эффекта в кобальтитах со структурой перовскита мы провели исследования свойств системы $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ в широком диапазоне содержания ионов бария и кислорода.

Поликристаллические образцы состава $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ ($0.15<x<0.6$) были приготовлены по стандартной керамической технологии на воздухе при 1180-1250 °С и охлаждены со скоростью 100 °С/час. Рентгеноструктурные исследования показали, что все составы кристаллизуются в структуре перовскита и характеризуются при комнатной температуре ромбоэдрической ($x<0.4$; пространственная группа R-3c) или кубической элементарной ячейкой ($x>0.4$; пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Нейтронографические исследования составов $x=0.56$ и $x=0.6$ выявили антиферромагнитное упорядочение. В обоих случаях волновой вектор равен (1/2,1/2,1/2), что указывает на G-тип магнитного порядка (все магнитные связи являются антиферромагнитными). Антиферромагнитное упорядочение в составе $x=0.6$ происходит при температуре несколько большей чем комнатная и магнитный момент при 2 К равен 1.8 $\mu_Б$.

Спонтанная намагниченность быстро охлажденных составов с $x > 0.5$ значительно меньше, чем составов с $x = 0.5$. Нелинейная зависимость намагниченности в больших полях может быть связана с наличием антиферромагнитной фазы, как это установлено из нейтронографических исследований состава $x=0.56$. Магнитный момент на одну

формульную единицу, оцененный из магнитных измерений, равен 1.8 $\mu_Б$ (x = 0.5) и 1.2 $\mu_Б$ (x = 0.51). Величина спонтанного магнитного момента состава x = 0.5 находится в соответствии с данными полученными методом нейтронографии для ферромагнетиков $La_{0.5}A_{0.5}CoO_3$ (A = Ba, Sr) [1-5]. Зависимость намагниченности от поля для состава x = 0.52 типична для магнетиков находящихся в смешанном магнитном состоянии. По-видимому, дальний ферромагнитный порядок в образце x = 0.52 практически разрушен вследствие конкуренции с антиферромагнитными взаимодействиями. Ферромагнитная компонента резко возрастает в медленно охлажденных составах, поэтому можно заключить, что антиферромагнитное состояние стабилизируется вакансиями по кислороду.

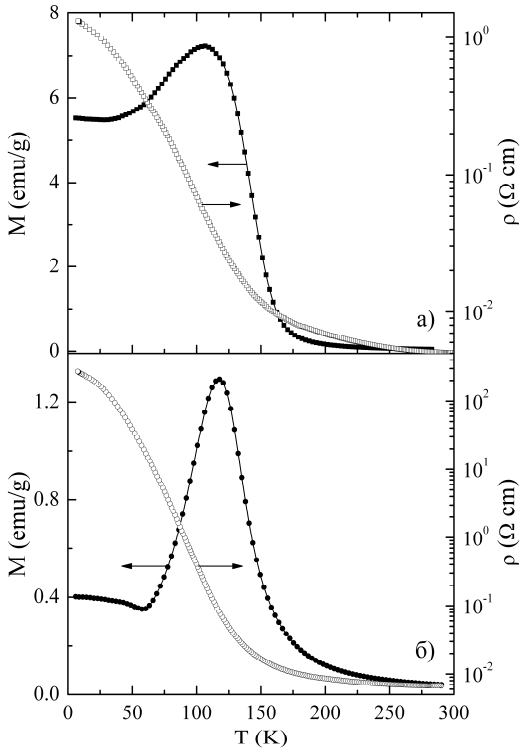


Рисунок 1 – Температурные зависимости намагниченности и удельного электросопротивления образцов $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ x = 0.52 (а) и x = 0.54 (б)

На рисунке 1 представлены температурные зависимости намагниченности составов x = 0.52 и 0.54, измеренные в режиме охлаждения образца. Зависимость намагниченности от температуры для этих составов имеет аномальный вид: с ростом температуры происходит увеличение намагниченности. Такое поведение может свидетельствовать о переходе части образца из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние при понижении температуры. Результаты нейтронографических исследований соответствуют этому предположению.

Магниторезистивный эффект в слабо допированных кобальтитах $La_{1-x}Sr_xCo0_{3-\delta}$ был объяснен в модели магнитного фазового расслоения на проводящие ферромагнитные кластеры и диэлектрическую парамагнитную фазу по аналогии с искусственными магниторезистивными архитектурами [7]. Однако магниторезистивный эффект обнаруженный в образцах $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (рис.2) не может быть обусловлен подобным фазовым расслоением так как образцы проявляющие эффект гигантского

магнитосопротивления наряду с феромагнитной фазой содержат антиферромагнитную фазу. Мы полагаем, что большое отрицательное магнитосопротивление, возникающее при низких температурах, связано с наличием в образцах антиферромагнитной фазы, в которой содержание вакансий по кислороду равно или незначительно больше чем в ферромагнитной.

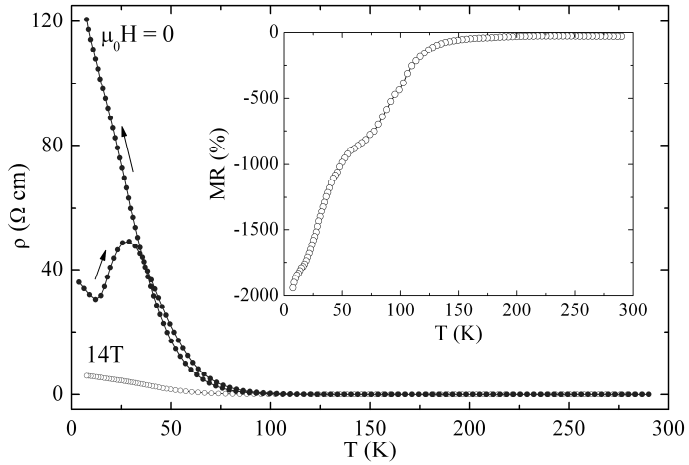


Рисунок 2 – Температурные зависимости магнитосопротивления (вставка) и удельного электросопротивления в поле (14 Тл) и без поля (при охлаждении и отогреве после сброса поля) образца x=0.54

Работа поддержана белорусским фондом фундаментальных исследований (грант Ф12Р-057).

[1] J.B. Goodenough, J.S. Zhou. Structure and bonding. Springer, New York. (2001). P.17-113.
[2] J. Wu, C. Leighton. Phys. Rev. B **67**, 174408 (2003).
[3] P. Tong, J. Yu, Q. Huang et al, Phys. Rev. Lett. **106**, 156407 (2011).
[4] F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert. Phys. Rev. B **65**, 060401(R) (2001).
[5] I. O. Troyanchuk, D.V. Karpinsky, M.V. Bushinsky et al., J. Appl. Phys. **112**, 013916 (2012).
[6] F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert. Phys. Rev. B **65**, 060401(R) (2001).
[7] I. O. Troyanchuk, D.V. Karpinsky, M.V. Bushinsky et al., J. Appl. Phys. **112**, 013916 (2012).

КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $Bi_{1-x}La_xFeO_3$

[1]Мантыцкая О.С., [1]Карпинский Д.В., [2]Пастушонок С.Н., [3]Чобот Г.М.

[1]ГНПО «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»
П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь
[2]УО «Белорусский государственный педагогический университет им. М.Танка», Советская 18, 2200012 Минск, Беларусь
[3]УО «Белорусский государственный аграрный технический университет», Независимости 101, 220023 Минск, Беларусь

Несмотря на значительное количество работ, посвященных исследованию кристаллической структуры и физических свойств составов на основе $BiFeO_3$ вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ), имеющиеся данные зачастую носят противоречивый характер [1,2]. Одна из наиболее популярных моделей, описывающая природу МФГ, предполагает сосуществование разных структурных фаз наноразмерного масштаба, при этом такая «структура» при исследовании дифракционными методами может быть интерпретирована как фаза с моноклинной симметрией [3]. Альтернативная модель, описывающая структуру составов вблизи МФГ, предполагает что основное энергетическое состояние составов определено пространственно модулированной структурой [4].

В данной работе проведено исследование кристаллической структуры, пьезоэлектрических и магнитных свойств системы твердых растворов $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ вблизи структурного перехода ромбоэдр-орторомб ($0.15 \leq x \leq 0.2$). Определены области существования полярной ромбоэдрической и орторомбических фаз, исследована последовательность структурных переходов в зависимости от концентрации ионов лантана и температуры.

Синтез поликристаллических образцов $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ ($x = 0,\ 0.15 \leq x \leq 0.2$) проводился методом двухступенчатого твердофазного синтеза. Температура синтеза изменялась в диапазоне 930 – 1030 °C (870 °C для состава исходного $BiFeO_3$) с увеличением содержания лантана, после синтеза образцы закаливались при комнатной температуре. Содержание кислорода в полученных образцах близко к стехиометрическому составу и соответствует химической формуле $Bi_{1-x}La_xFeO_3$.

Данные дифракции свидетельствуют о постепенном увеличении содержания антиполярной фазы с ростом концентрации ионов лантана и состав $x = 0.175$ характеризуется равным содержанием ромбоэдрической (R) и орторомбической (O_2) фаз. Кристаллическая структура состава $x = 0.185$ описана двухфазной моделью с соотношением орторомбической и ромбоэдрической фаз 9:1, в то время как состав $x = 0.2$ характеризуется однофазной орторомбической структурой с наличием несоразмерной пространственной модуляции.

Твердые растворы $x = 0.16$ и $x = 0.185$ характеризуются соотношением ромбоэдрической и орторомбической фаз 9:1 и 1:9. При повышении температуры происходит увеличение содержания ромбоэдрической фазы, что характерно для обоих рассматриваемых составов (Рис. 1). Состав $x = 0.16$ характеризуется однофазной ромбоэдрической структурой в диапазоне температур 350–530 °C, в то время как для состава $x = 0.185$ область существования ромбоэдрической фазы значительно сужена и находится в диапазоне 450–500 °C. Дальнейшее повышение температуры приводит к структурному переходу в неполярную орторомбическую фазу (O_1, пр. гр. Pnma), характерную для обоих

составов. Результаты температурных нейтронографических исследований будут подробно представлены в последующих исследованиях, в настоящей работе следует обратить внимание на связь особенностей кристаллической структуры и улучшенных физических свойств, обнаруженных для данных составов.

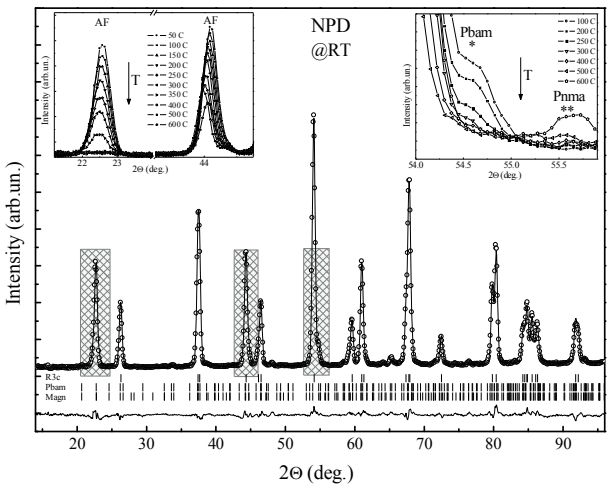


Рисунок 1 - Нейтронограмма состава $Bi_{0.84}La_{0.16}FeO_3$ полученная при комнатной На вставках показано изменение характерных рефлексов (кристаллоструктурных и магнитных) при изменении температуры

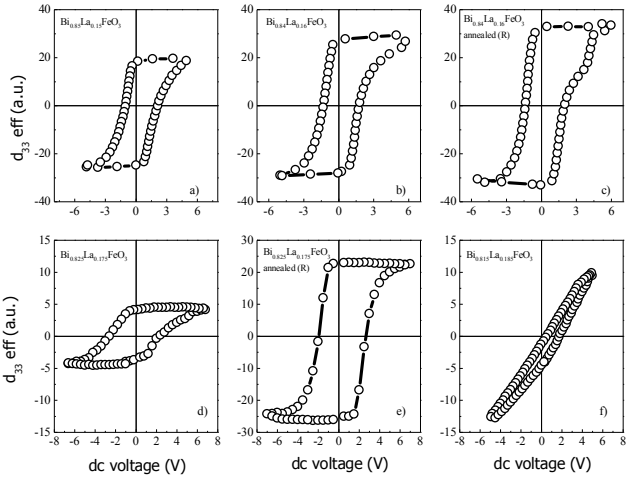


Рисунок 2 - Петли локального пьезоэлектрического сигнала

Параметры кристаллической структуры, согласуются с результатами исследования пьезоэлектрических свойств данных составов. Увеличение пьезоэлектрического сигнала для состава x = 0.15 практически в 3 раза по сравнению с величиной сигнала полученного для исходного состава $BiFeO_3$ (Рис. 2a) обусловлено увеличением пьезоэлектрических коэффициентов. Величина пьезоэлектрического сигнала для состава x = 0.16 (Рис. 2b) практически совпадает с результатами измерений для образца x = 0.15, однако присутствие антиполярной орторомбической фазы, зарегистрированной дифракционными методами, должно уменьшать эффективный пьезоэлектрический отклик.

PFM исследования, проведенные при комнатной температуре для отожженного состава x = 0.16 (≈ 400 °C, 30 мин), демонстрируют значительное увеличение пьезоотклика (Рис. 2c). Форма петли локального пьезосигнала характеризуется областями резкого увеличение сигнала, что может быть связано либо с движением доменных стенок, либо вызвано фазовым переходом из орторомбической фазы в ромбоэдрическую, индуцированным внешним электрическим полем. Из предыдущих исследований [5] известно, что составы $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ вблизи МФГ, отожженные при температурах ~ 500 °C, находятся в неравновесном состоянии и характеризуются структурой с наличием множества дефектов. Согласно рентгенографическим данным кристаллическая структура состава x = 0.16 после отжига является однофазной ромбоэдрической, хотя орторомбическая фаза может присутствовать в виде наноразмерных кластеров, которые нельзя обнаружить стандартными дифракционными методами. Появление и постепенное увеличение содержания орторомбической фазы было обнаружено при анализе рентгенограмм, полученных в течение нескольких последующих

дней после отжига. Характер изменения величины пьезосигнала в зависимости от содержания орторомбической фазы а также данные структурных исследований, свидетельствуют о том, что максимальный пьезоэлектрический отклик наблюдается для составов с ромбоэдрической структурой, незначительная часть орторомбичской фазы может существовать в виду наноразмерных кластеров. Предполагая однородное распределение наноразмерных кластеров по объему образца x = 0.16, вклад в пьезоэлеткрический отклик от этих областей должен быть на порядок больше, чем вклад от ромбоэдрической фазы.

Данные для состава x = 0.175 демонстрируют существенное уменьшение пьезоэлектрического сигнала (Рис. 2d). PFM данные, полученные для состава x=0.185, представляют собой практически линейную зависимость пьезосигнала от приложенного напряжения (Рис. 2f), что согласуется с результатами исследования структуры, полученными дифракционными методами. Мы полагаем, что наибольший пьезоэлектрический сигнал, полученный для состава x = 0.16, обусловлен комплексным действием двух факторов – увеличением пьезоэлектрических коэффициентов вблизи МФГ и дополнительным внешним вкладом в пьезосигнал, вызванный увеличенной подвижностью доменных стенок. Вероятно, концентрация ионов лантана x = 0.16 является оптимальным уровнем замещения, при котором формируется структура с наибольшим количеством дефектов и локальных неоднородностей, необходимых для увеличения подвижности доменных стенок.

Изменение намагниченности в зависимости от соотношения структурных фаз позволяет определить магнитные свойства, присущие разным кристаллическим структурам. Величина остаточной намагниченности состава x = 0.175 находящегося в неравновесном (метастабильном) состоянии с преобладающей ромбоэдрической фазой близка к значению остаточной намагниченности состава x = 0.16 со стабильным соотношением фаз и преобладанием ромбоэдрической структуры. Магнитные свойства составов могут быть объяснены предполагая, что пространственно модулированная спиновая структура является атрибутом ромбоэдрической фазы и полностью отсутствует в фазе с орторомбическими искажениями.

Установлено, что максимальный пьезоэлектрический сигнал характерен для состава x = 0.16, находящегося в метастабильном состоянии и обусловлен увеличением пьезоэлектрических коэффициентов вблизи МФГ, а также дополнительным внешним вкладом в пьезосигнал, вызванным увеличенной подвижностью доменных стенок. Увеличение остаточной намагниченности, обнаруженное для составов вблизи структурного перехода ромбоэдр-орторомб, в значительной степени обусловлено магнитной структурой орторомбической фазы. Магнитные свойства составов объяснены в модели предполагающей существование слабого ферромагнетизма, обусловленного взаимодействием Дзялошинского-Мория.

[1] G. L. Yuan, S. W. Or, J. M. Liu, Z. G. Liu, Appl. Phys. Lett. 89, 052905(2006).
[2] H.J. Liu, C.W. Liang, W.I. Liang, H.J. Chen, J.C. Yang, C.Y. Peng, G.F. Wang, F.N. Chu, Y.C. Chen, H.Y. Lee, L. Chang, S.J. Lin, Y.H. Chu, Physical Review B, 85 (2012).
[3] X. Chen, G. Hu, W. Wu, C. Yang, Xi Wang, S. Fan, J. Am. Ceram. Soc. 93, 948 (2010).
[4] М.В.Б. И.О. Троянчук, Д.В. Карпинский, О.С. Мантыцкая, В.В. Федотова, О.И. Прохненко, Письма в ЖЭТФ 87, 738 (2008).
[5] I. O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, M. V. Bushinsky, V. A. Khomchenko, G. N. Kakazei, J. P. Araujo, M. Tovar, V. Sikolenko, V. Efimov, A. L. Kholkin, Phys. Rev. B 83, 054109 (2011).

ЭВОЛЮЦИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ САМАРИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕРБИЕВЫХ ОРТОФЕРРИТОВ

[1]Лозенко В.В., [1]Володин А.П., [2]Ломако И.Д., [3]Макоед И.И., [3,4]Ревинский А.Ф.

[1] Institute for Nanoscale Physics and Chemistry (INPAC), K.U.Leuven, B-3001 Belgium, Leuven, Celestijnenlaan 200D
[2] ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», 220072 РБ, г. Минск, ул. П. Бровки, 19
[3] УО «Брестский государственный университет им. А.С. Пушкина», 224016 РБ, г. Брест, бульв. Космонавтов, e-mail: makoed@brsu.by
[4] Bialystok Technical University, 15-351 Poland, Bialystok, Wiejska 45A

Сложные оксидные соединения со структурой перовскита (ABO_3) обнаруживают широкий спектр физических свойств, обусловленных неоднозначностью структуры, состава. В частности в них имеет место сильная корреляция между электрическими и магнитными свойствами. Структура перовскита обладает двумя неэквивалентными катионными подрешетками, следовательно, если обе подрешетки заняты магнитными ионами, то возможно упорядочение магнитных моментов. Обменное взаимодействие между катионами в B-подрешетке перовскитоподобных ортоферритов обычно сильнее обменных взаимодействий «A-B» и «A-A». Поэтому магнитный порядок в веществе при высоких температурах определяется, главным образом, упорядочением в B-подрешетке, и может быть, в зависимости от структуры, состава, условий синтеза образцов, антиферромагнитным, ферромагнитным или ферримагнитным. Наиболее часто при высоких температурах имеет место слабый ферромагнетизм.

Повышенный интерес к особенностям энергетического спектра редкоземельных ортоферритов и их магнитных свойств, связан с появлением работ, в которых обнаружены уникальные особенности спиновой динамики этих систем, позволяющие рассматривать их в качестве перспективных материалов для устройств спинтроники. Большой практический интерес представляют ортоферриты, содержащие в своем составе катионы металлов со смешанной валентностью, что позволяет рассматривать данные материалы в качестве компонентов для получения мультиферроиков. Мультиферроики привлекают внимание исследователей благодаря наличию в данных материалах сосуществования упорядоченных электрической и магнитной фаз. Данное обстоятельство допускает уникальную возможность создания новых элементов многофункциональных материалов [1].

Перспективными материалами для получения мультиферроиков являются ортоферриты, включающие в свой состав катионы переменной валентности одновременно в A- и B-подрешетках. К таким соединениям в полной мере относятся ортоферриты тербия [2] и самария [3]. Целью работы является исследование концентрационно и температурно обусловленной эволюции магнитных свойств монокристаллов системы $Sm_xTb_{1-x}FeO_3$ (x=0; 0.2;0.4; 0.55).

Магнитополевые зависимости величин удельных намагниченностей образцов были измерены на типовом вибрационном магнитометре (VSM OXFORD) вдоль двух кристаллографических направлений $B \| a$ и $B \| b$ при температурах 2К, 80К, 300 К. Анализ полученных результатов указывает на наличие в исследуемых образцах выраженной анизотропии величин удельных намагниченностей. Наблюдаются концентрационно и температурно обусловленные особенности гистерезисных кривых. Петли гистерезиса имеют вид, характерный слабым ферромагнетикам. При этом на петлях гистерезиса проявляются

как количественные, так и качественные изменения, указывающие на наличие метамагнитных переходов, сопровождающихся гистерезисными проявлениями в диапазоне 1-2Тл. Как видно на рисунках 1 и 2, наиболее выраженными данные изменения являются при приложении внешнего магнитного поля параллельно оси b. Увеличение содержания катионов самария, приводит к убыванию абсолютной величины намагниченности насыщения, которая в $TbFeO_3$ при комнатной температуре достигает значения 100 emu/g уже в поле 1.6 Тл.

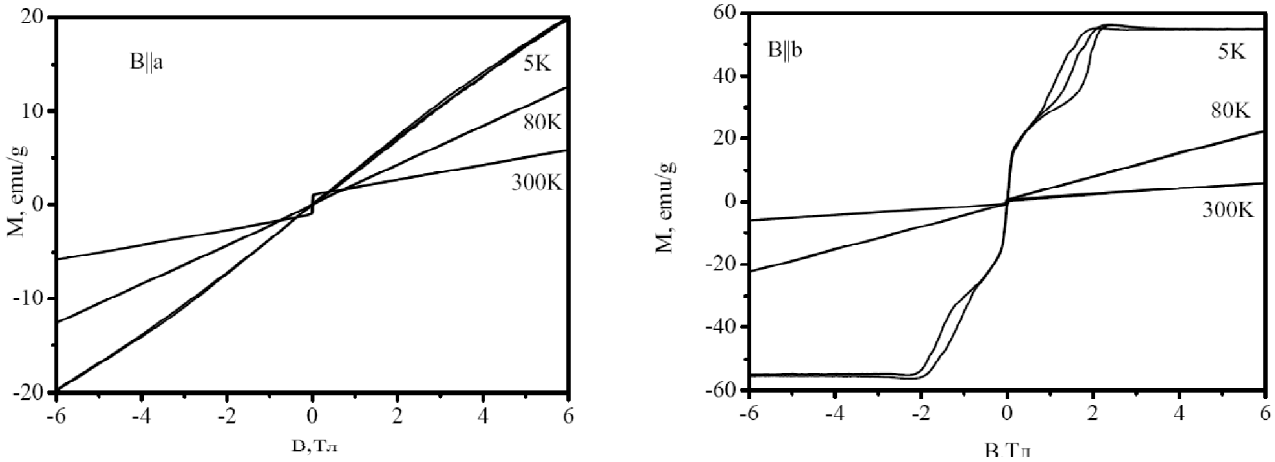


Рисунок 1 – Магнитополевые зависимости величин удельных намагниченностей в образце $Sm_{0.4}Tb_{0.6}FeO_3$

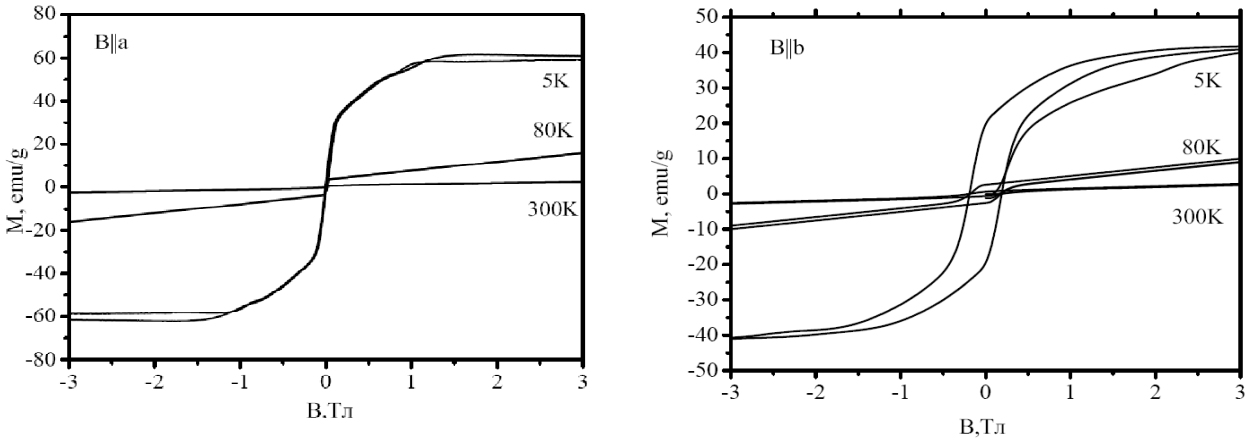


Рисунок 2 – Магнитополевые зависимости величин удельных намагниченностей в образце $Sm_{0.55}Tb_{0.45}FeO_3$

Концентрационные зависимости величин остаточных удельных намагниченностей образцов, измерены при температурах 5К, 80К и 300К. Данная характеристика слабо меняется в диапазоне концентраций допирующих катионов (0-40%). При более высоких концентрациях катионов самария, наблюдается возрастание величины остаточной намагниченности, наиболее отчетливо выраженное при низких температурах.

[1] И.П. Суздалев. Успехи химии. **78**, № 3. 266 (2009).
[2] Y.H. Zou, W.L. Li, S.L. Wang, H.W. Zhu, P.G. Li, W.H. Tang. J of All and Comp. 519, 82 (2012).
[3] J.H. Lee, Y.K. Jeong, J.H. Park, M.A. Oak, H.M. Jang, J.Y. Son, J.F. Scott. PRL **107**, 117201 (2011).

ПРЕЦИЗИОННЫЙ РЕГУЛЯТОР ТЕМПЕРАТУРЫ

Левченко А.И., Пивоварчик Т.В.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», 220072, г.Минск, ул.П.Бровки, 19

Существует ряд технологических процессов, таких как выращивание монокристаллов, производство полупроводниковых приборов, оптических стёкол и др. , которые требуют в процессе изготовления или модификации объекта специфической термической обработки и аппаратуры для ее выполнения. Специфичность этих требований обычно заключается в высокой точности и разрешающей способности, а также в высокой долговременной стабильности измерителей и регуляторов температуры. Как правило для таких технологических процессов необходимы измерители–регуляторы, имеющие диапазон измеряемых температур до 1600 °С и приведенную пой погрешность не хуже 0,1 %.
Для удовлетворения этих требований необходимо решить две задачи: выбрать подходящий первичный преобразователь и подобать из серийно производимых (или разработать если такой возможности нет) измеритель -регулятор температуры. Настоящая статья посвящена анализу возможных способов измерения и регулирования температуры соответствующих требованиям перечисленным выше и описанию технических решений используемых в разработанном для высокоточного измерения и регулирования температуры измерителе-регуляторе Е801.

Единственным промышленно выпускаемым первичным преобразователем пригодным для измерения температур до 1600 °С с учетом требования высокой долгосрочной стабильности является термопара S-типа. Выбор измерителя–регулятора для столь высоких точностных требований представляет более сложную задачу. Имеется большое количество промышленно выпускаемых микроконтроллерных измерителей- регуляторов средней точности. Несмотря на то, что эти приборы компактны, и имеют широкие функциональные возможности ,типичная приведенная погрешность их 0,25 – 0,5 %, что недостаточно для прецизионных измерений. Альтернативным подходом является использование высокоточных аналоговых регуляторов РИФ-101 и их более поздних модификаций. В этих регуляторах используется PID регулирование, они имеют высокую точность регулирования, но не индицируют показания и задание температуры в градусах Цельсия. Существенным недостатком этих приборов является также их большие габариты и вес. Анализ рынка показывает отсутствие, по крайней мере, в СНГ, отсутствие приборов класса точности 0,1. В связи с этим нами был разработан измеритель-регулятор Е801, класса точности 0,1 сочетающий в себе компактность, информативность, широкие функциональные возможности с высокой точностью.

При разработке измерителя-регулятора повышенной точности прежде всего было необходимо разработать измерительный тракт с приведенной погрешностью не хуже 0,1 %. Решение этой задачи сопряжено со значительными трудностями в связи с низким уровнем напряжения, генерируемого термопарой. Необходимо было использовать входной усилитель с большим коэффициентом усиления (более 100), что не позволяет получить эффективную разрядность аналого-цифрового тракта более 13-14 разрядов. Ситуацию усугубляет то, что измерители-регуляторы, как правило, работают в условиях интенсивных электромагнитных помех. Таким образом, параметры измерительного тракта должны быть близкими к высшему, практически достигнутому уровню и эффективно снижать влияние сетевых помех, помех наложения спектров и мощных ключевых элементов.

Для уменьшения степени воздействия сетевых помех в приборе применен оригинальный способ управления, при котором циклы измерения следуют синхронно и синфазно с частотой питающей сети.

Структурная схема, реализации этот подход приведена на рисунке 1.

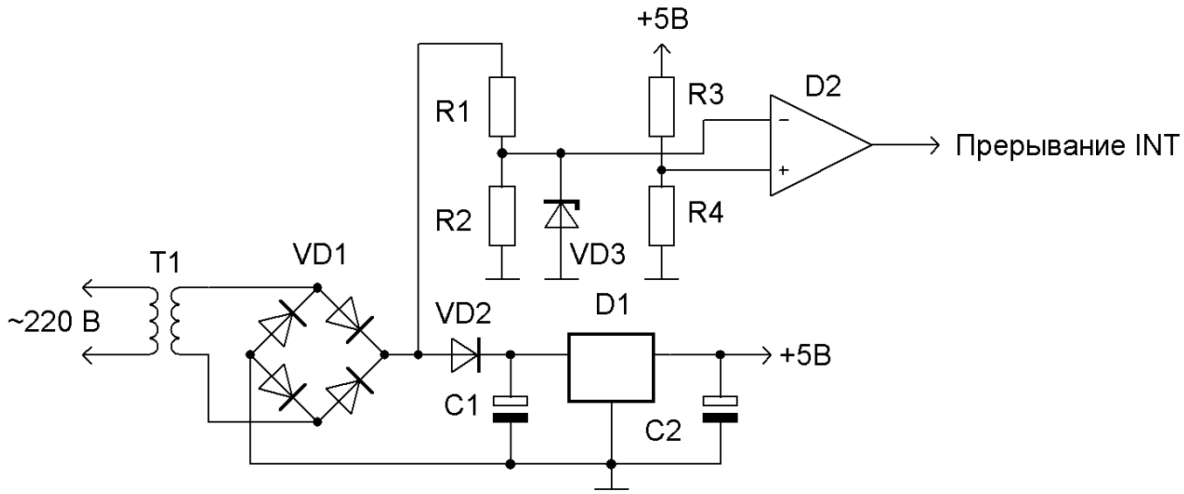


Рис.1 Структурная схема синхронизации с сетью.

Схема питания разработанного измерителя-регулятора отличается от общепринятой наличием диода VD2. Колоколообразные импульсы следующие с двойной частотой сети через защитную цепочку R1, R2, VD3 поступают на инвертирующий вход компаратора D2. На неинвертирующий вход компаратора D2 поступает постоянное напряжение с делителя R3, R4 величиной около 0,2 В.

На выходе компаратора D2 генерируются прямоугольные импульсы, начало которых соответствует переходу сетевого напряжения через ноль. Эти импульсы используются для прерывания микроконтроллера измерителя- регулятора для инициирования цикла измерения. Такой подход позволяет превратить асинхронную сетевую помеху в синхронную и этим значительно уменьшить искажение результата измерений.

Для уменьшения влияния помех от наложения спектров в приборе применяется статистическая программная обработка результатов измерений. Она предусматривает многократное измерение температуры и вычисление среднего арифметического.

Уменьшение влияния помех, генерируемых тиристором или симистором, осуществляется использованием демпфирующей цепи, которая уменьшает уровень генерируемых помех. Кроме того, уменьшению влияния помех такого рода также способствует синхронный способ обработки информации.

Не менее важным при создании измерителя- регулятора является организация PID регулирования температуры. PID регулирование температуры может быть реализовано как аналоговым так и цифровым (как правило программным) способом. С точки зрения достижения максимальной точности аналоговый способ является более предпочтительным. Однако он имеет существенные недостатки связанные получением больших постоянных времени интегрирования, низкой информативностью и трудностями в реализации широких функциональных возможностей. Несмотря на то, что достижение высоко точности регулирования при цифровом PID регулировании вызывает существенные трудности, было

принято решение использовать именно этот способ PID регулирования, максимально уменьшив его отрицательные характеристики.

Следует заметить, что хотя аналоговое и цифровое PID регулирование весьма близки с теоретической точки зрения, ряд технических ограничений свойственных цифровому PID регулированию накладывает существенные ограничения с точки зрения максимально достижимой точности регулирования.

При разработке цифровых измерителей-регуляторов средней точности получение точности регулирования равной точности измерительного тракта не представляет большой трудности. Для получения высокой точности регулирования равной 0,1% было бы крайне желательно иметь эффективную разрядность измерительнлго тракта не ниже 15-16 разрядов, но с технической точки зрения это нереализуемо.

Одной из главных проблем при реализации цифрового регулирования является получение достоверной пропорциональной составляющей сигнала ошибки. Цифровой способ измерения информации всегда предполагает получение корректной информации о температуре с некоторой дискретностью.

Учитывая этот факт, пропорциональная составляющая сигнала ошибки является по-сути интегральной составляющей с небольшой постоянной времени интегрирования равной времени обновления информации. Это является фундаментальным свойством цифровой обработки сигналов и влияние этого фактора можно уменьшить , но не устранить. С целью минимизации влияния этого фактора в измерителе-регуляторе Е801 были предприняты следующие меры:

- максимально увеличена эффективная разрядность измерительного тракта
- максимально уменьшено время обновления информации

Конструктивно измеритель регулятор состоит из измерительного блока, силового модуля и узла подключения термопары. Внешний вид измерителя-регулятора темпеатуры Е801 представлен на рисунке 2. Силовой модуль изготавливается под заказ в соответствии с требованиями заказчика.Узел подключения термопары имеет выносную конструкцию. Это позволяет использовать короткие термопары а также повысить точность измерения температуры.



Рис.2 Внешний вид регулятора температуры Е 801

МАГНИТО-ОПТИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА МАГНИТНУЮ МИКРОСТРУКТУРУ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗОИТТРИЕВЫХ ГРАНАТОВ

Короновский В.Е.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, радиофизический факультет, 03127, Украина, Киев, просп. Глушкова, 4-г, e-mail:koron@univ.kiev.ua

Результаты исследований влияния низкочастотного гармонического электрического поля на микромагнитную структуру эпитаксиальных пленок железоиттриевых гранатов (ЖИГ) с непосредственным визуальным наблюдением за доменной структурой представлены в данном сообщении. Экспериментально выявлены оптические проявления влияния внешнего электрического поля на магнитное состояние ЖИГ (магнитоэлектрический эффект) на локальных участках доменной структуры с доменными границами (ДГ) в области оптического зондирования.

О первом обнаружении магнитоэлектрического эффекта (МЭЭ) в ЖИГ сообщал O'Dell [1]. Позже, МЭ проявления в объемных монокристаллах и пленках ЖИГ исследовались и другими авторами, с применением различных экспериментальных методик, включая и оптическую поляриметрию [2]. В наших ранних исследованиях МЭЭ в эпитаксиальных пленках ЖИГ, использовалась методика лазерной поляриметрии, детально описанная в [3,4]. Прецезионный оптический поляриметр позволял регистрировать изменения фарадеевского угла вращения плоскости поляризации света, индуцированные не только внешним магнитным полем α_F (магнито-оптический эффект Фарадея), но и внешним электрическим полем α_{EMO} (электромагнитооптический эффект – ЭМОЭ [2,3]). При проведении экспериментов велись визуальные наблюдения за микромагнитной структурой пленок с использованием поляризационного микроскопа. Эксперименты проводились на длине волны λ=0.63 мкм (He-Ne лазер). К образцам прикладывалось статическое магнитное поле и низкочастотное гармоническое электрическое поле.

В данной работе сообщается о результатах экспериментов, проведенных в геометрии: $\mathbf{H} \perp \mathbf{E}$; $\mathbf{E} \parallel \mathbf{k}$, где **H –** магнитное поле, **E –** электрическое поле, **k** – волновой вектор. К оптически прозрачным электродам, между которыми находился исследуемый образец пленки ЖИГ, прикладывалось переменное электрическое поле с частотой ϖ=600 Гц. Образцы представляли собой односторонние эпитаксиальные пленки железоиттриевого граната, толщиной 8-10 мкм, выращенные на подложках галлий-гадолиниевого граната, толщиной около 600 мкм. Внешняя поверхность пленки была свободной от напряжений, т.е. между поверхностью и электродом было очень малое (менее 1 мм.) свободное пространство. В исходном состоянии доменная структура была неупорядоченной, лабиринтного типа.

Ранее, при исследовании локального ЭМОЭ в ЖИГ мы отмечали, что величина эффекта при одном и том же значении амплитуды E-поля существенно зависела от расположения ДГ относительно области локального оптического зондирования. Максимальные значения ЭМОЭ (при H≠0) наблюдались на локальных участках доменной структуры, содержащих ДГ [3]. Кроме того, величина эффекта существенно зависела от кривизны участка ДГ, попавшего в область локального зондирования. Таким образом, поиск возможных прямых визуальных проявлений влияния E-поля на доменную структуру ЖИГ в различных режимах намагничивания (а также и при H=0) используя поляризационный микроскоп, логично проводить в окрестности отдельных ДГ пленок.

Наблюдения в поляризационном микроскопе за доменной структурой ряда образцов пленок ЖИГ и Bi-замещенных ЖИГ (с проведением фотографирования доменной структуры на цифровую камеру, коммутируемую с компьютером) при нулевом значении внешнего Н-поля не показали каких-либо существенных изменений в общей картине доменной структуры при подключении внешнего Е-поля. При этом, с увеличением амплитуды Е-поля и при фиксированной частоте, регистрировались изменения величины α_{EMO} как на локальных участках отдельных доменов обоих знаков (без ДГ в области лазерного зондирования), так и на участках доменной структуры с ДГ. Отсутствие визуальных изменений доменной картины в Е-поле связано, вероятно, с малостью величины МЭ эффекта.

В следующей серии экспериментов, образец размещался во внешнем постоянном магнитном поле, при $\mathbf{H} \perp \mathbf{k}$, $\mathbf{H} \perp \mathbf{E}$. Магнитное поле изменялось в пределах от 0 и до 4,2 кЭ. Каждый раз, зафиксировав значение напряженности Н-поля, к образцу подводилось Е-поле (от 0 и до $1{,}8 \cdot 10^4$ В/см) фиксированной частоты и при этом велись визуальные наблюдения с фотографированием за реакцией доменной структуры пленки на увеличение амплитуды Е-поля. При магнитных полях до 3,1 кЭ, существенных изменений доменной структуры в Е-поле не наблюдалось. В диапазоне напряженностей Н-поля от 3,2 до 3,6 кЭ (образец при этом не монодоменизирован) реакция доменной структуры на Е-поле была замечена и зафиксирована на цифровую камеру. При указанных значениях Н-поля, четкие границы доменных стенок в Е-поле слегка расплывались с заметным нарушением оптического контраста в пристеночных областях. Изменений кривизны ДГ и формы домена как целого не происходило. Изменение контраста в целом в теле доменов при этом было очень слабым. При отключении Е-поля “размытие” ДГ снималось и никаких изменений в доменной структуре по сравнению с исходным состоянием при данном значении Н-поля не наблюдалось. Подобное реагирование ДГ на Е-поле, проявлялось при фиксированных значениях Н-поля во всем, выше указанном диапазоне его изменения, но наиболее ярко это наблюдалось при Н=3,5-3,6 кЭ. “Размытие” ДГ было существенно не однородным по контуру домена. Наблюдались локальные участки ДГ, где эффект размытия вообще не проявлялся. Описанные особенности поведения доменной структуры во внешних магнитном и электрическом полях (в указанной геометрии эксперимента), нам удалось зафиксировать лишь в одном из четырех, сходных по характеристикам исследованных образцах пленок. Это говорит о необходимости в проведении дальнейших подобных исследований пленок различного состава и с различными магнитными характеристиками.

По нашему мнению, обнаруженное визуально наблюдаемое “размытие” ДГ в пленке ЖИГ может свидетельствовать о малых колебаниях ДГ около фиксированных положений равновесия в низкочастотном переменном электрическом поле, что предсказывалось нами ранее [3], но непосредственно не наблюдалось из-за малой величины эффекта. Причина колебаний – малые изменения магнитной анизотропии пленки, индуцированные Е-полем.

Таким образом, зондируя лазерным лучом различные участки образцов ЖИГ, которые находились не в монодоменном состоянии, удалось визуально наблюдать эффект влияния внешнего, переменного, низкочастотного Е-поля на магнитное состояние ДГ эпитаксиальных пленок ЖИГ. Т.е., ДГ пленок ЖИГ можно рассматривать как очень чувствительный индикатор (магнитоэлектрический сенсор) к даже очень слабым изменениям магнитной анизотропии ЖИГ, индуцированным, в нашем случае, внешним Е-полем.

[1] T.H. O’Dell, Philos. Mag. **16**, 487 (1967).
[2] B. B. Krichevtsov, R. V. Pisarev, A. G. Selitskij. JETP Lett. **41**, 317 (1985).
[3] V.E. Koronovskyy, S. M. Ryabchenko, V.F. Kovalenko. Phys. Rev. B **71**, 172402 (2005).
[4] V. E. Koronovskyy, N.D. Gorchinskii. Phys. Status Solidi (a). V.208, **12**, 2843 (2011).

ДВУГОРБОВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ АМПЛИТУДЫ ОДНОИМПУЛЬСНОГО ЯДЕРНОГО ЭХА ОТ ЧАСТОТЫ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО ИМПУЛЬСА В ФЕРРИМАГНЕТИКАХ

[1]Кузьмин В.С., [2]Колесенко В.М.

[1] Международный государственный экологический университет им. А.Д. Сахарова, ул. Долгобродская, 23, 220009 Минск, Беларусь, vskuzmin@iseu.by
[2] ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь, koles@ifttp.bas-net.by

В ферримагнетике $Eu_3Fe_5O_{12}$ была зарегистрирована двугорбовая зависимость интенсивности сигнала одноимпульсного эха (ОЭ) от отстройки частоты радиочастотного (РЧ) импульса относительно резонанса [1]. Однако причина двугорбовой зависимости амплитуды сигнала ОЭ от отстройки частоты РЧ импульса относительно частоты ЯМР в данных системах остается не выясненной. Это связано с тем, что предложенное в [1] аналитическое описание амплитуды сигнала ОЭ в магнитоупорядоченных системах для нерезонансного режима возбуждения не может быть привлечено для объяснения природы двугорбовой зависимости амплитуды сигнала ОЭ в $Eu_3Fe_5O_{12}$, поскольку оно не учитывает неоднородное распределение коэффициента усиления амплитуды РЧ поля на ядрах. С другой стороны приведенное в работе [2] аналитическое описание сигнала ОЭ в магнитоупорядоченных средах также нельзя применить для объяснения динамики амплитуды, поскольку оно не учитывает нерезонансный режим возбуждения. Поэтому для описания поведения амплитуды сигнала ОЭ в магнитоупорядоченных материалах необходимо получить аналитическое выражение для сигнала ОЭ в магнитоупорядоченных средах с учетом режима нерезонансного возбуждения, неоднородного уширения спектроскопического перехода и неоднородного распределения коэффициента усиления.

Для решения этой задачи получим выражение для намагниченности, описывающее сигнал свободной прецессии (ССП), генерирующегося после воздействия на двухуровневую ядерную систему нерезонансного РЧ импульса длительностью t_1, которое учитывает неоднородное уширение спектроскопического перехода и неоднородное распределение коэффициента усиления в магнитоупорядоченных средах типа $Eu_3Fe_5O_{12}$. Допустим, что неоднородное уширение и неоднородное распределение коэффициента усиления в магнитоупорядоченной среде описываются нормальными законами, а площадь РЧ импульса больше единицы. Тогда, усреднение намагниченности по контуру неоднородно уширенной линии и по функции неоднородного распределения коэффициента усиления РЧ поля на ядрах выполним с помощью, соответственно, метода стационарной фазы и перевала. В итоге получим выражение, используя которое исследуем поведение ССП в ферримагнетике $Eu_3Fe_5O_{12}$ (рис.1). На рис.1 видно, что непосредственно после выключения РЧ импульса в ССП возникает максимум намагниченности, за которым идет ее монотонный спад, после этого на конце интервала $(0, t_1)$, в результате конструктивной интерференции колебаний намагниченности, формируется сигнал ОЭ.

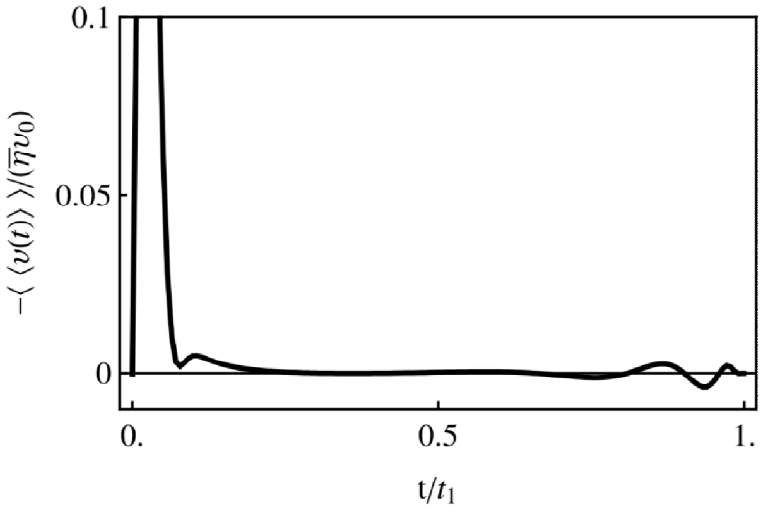


Рис. 1. Сигнал свободной прецессии в магнитоупорядоченных средах при $\sigma t_1=10\pi$; $\omega_1/\sigma=10^{-4}$; $\delta/\sigma=2$; $\eta_0=10^3$; $\eta=6*10^3$; где ω_1 – частота Раби; δ - отстройка частоты РЧ импульса от резонанса; σ иη_0 — величины, характеризующие полуширины распределений спиновых пакетов, соответственно, по частотам ЯМР и коэффициентам усиления; η -среднее значение коэффициента усиления.

Из выражения для ССП следует, что в магнитоупорядоченных средах с неоднородным коэффициентом усиления форма огибающей сигнала ОЭ определяется двумя экспоненциальными функциями, которые обнаруживают максимумы на конце интервала (0, t_1) и при резонансном, и при нерезонансном воздействии РЧ импульса. По этой причине в магнитоупорядоченных материалах типа ферримагнетика $Eu_3Fe_5O_{12}$ сигнал ОЭ может формироваться и в резонансных , и в нерезонансных условиях возбуждения. Кроме экспоненциальных функций поведение сигнала ОЭ в магнитоупорядоченных материалах описывается степенными функциями зависимости от времени, но они приводят только к дополнительному затуханию одноимпульсного отклика. Функции синуса в выражении для сигнала ОЭ приводят к осцилляции намагниченности в данном сигнале. Частота этих осцилляций растет, что свидетельствует об интерференционной природе сигнала ОЭ.

Построим семейство кривых зависимостей амплитуды сигнала ОЭ от отстройки относительно центральной частоты ЯМР в магнитоупорядоченных материалах типа ферримагнетика $Eu_3Fe_5O_{12}$ при различных значениях частоты Раби (рис.2). В условиях слабого РЧ поля зависимость амплитуды сигнала ОЭ от отстройки имеет симметричный колоколообразный вид (кривая 1). При увеличении амплитуды РЧ импульса форма рассматриваемой зависимости постепенно трансформируется в двугорбовую кривую 2, которая при дальнейшем изменении напряженности РЧ поля превращается в два отдельных равных по амплитуде пика (кривая 3). Такая двугорбовая зависимость амплитуды сигнала ОЭ возникает в магнитоупорядоченных материалах вследствие неоднородности коэффициента усиления и не проявляется в обычных хановских системах.

Для обоснования достоверности полученных в настоящей работе теоретических результатов сопоставим их с экспериментальными данными [1]. Так экспериментально установлено, что интенсивность сигнала ОЭ в $Eu_3Fe_5O_{12}$, формирующегося в резонансных условиях, в 4-5 раз меньше интенсивности сигнала ОЭ, возникающего в нерезонансных

условиях [1]. Такое поведение амплитуды сигнала ОЭ подтверждается нашими теоретическими расчетами.

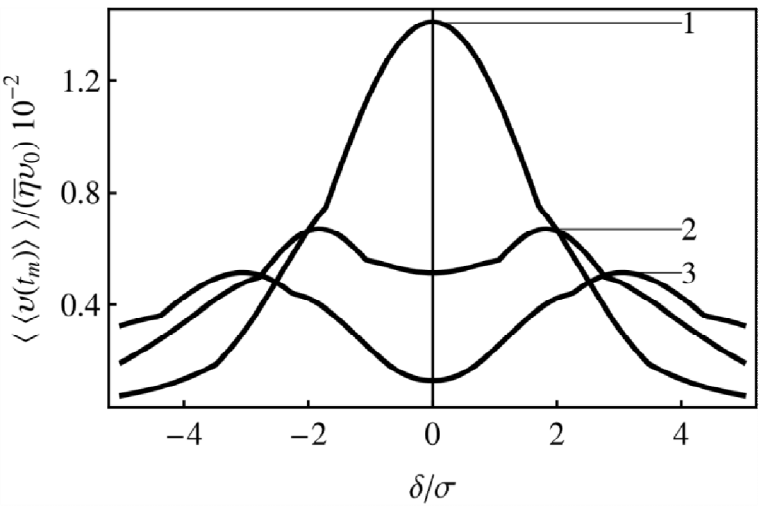


Рис. 2. Семейство кривых зависимостей амплитуды сигнала ОЭ от отстройки частоты РЧ импульса относительно частоты ЯМР в магнитоупорядоченных материалах, соответствующих различным значениям частоты Раби: $\omega_1/\sigma=0{,}5/\eta$ (1); $\omega_1/\sigma=0{,}7/\eta$ (2); $\omega_1/\sigma=0{,}9/\eta$ (3); при этом $\sigma t_1=10\pi$; $\eta_0=10^3$; $\eta=6*10^3$.

Таким образом, в настоящей работе получено аналитическое описание амплитуды сигнала ядерного ОЭ в магнитоупорядоченных материалах типа $Eu_3Fe_5O_{12}$, учитывающее нерезонансный режим возбуждения, неоднородное уширение спектроскопического перехода и неоднородное распределение коэффициента усиления. Выяснено, что в ферримагнетике $Eu_3Fe_5O_{12}$ в функции зависимости амплитуды сигнала ОЭ от отстройки частоты радиочастотного импульса относительно частоты ЯМР возникает провал, ширина и глубина которого зависит от величины частоты Раби.

[1] В.П. Чекмарев, М.И. Куркин, С.И. Голощапов. ЖЭТФ. 76, 1675 (1979).
[2] В.С. Кузьмин, В.М. Колесенко. ЖПС. 76, 387 (2009).

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$

Ковалюк Т.Т., Майструк Э.В., Марьянчук П.Д.

Кафедра электроники и энергетики, Черновицкий национальный университет им. Ю.Федьковича, ул. Коцюбинского 2., Черновцы, Украина 58012,
e-mail: tarik-1006@mail.ru

В настоящее время ведутся интенсивные исследования в направлении создания материалов обладающих одновременно магнитными и полупроводниковыми свойствами, а также новых ферромагнитных полупроводников с достаточно высокой температурой Кюри (T_C) (выше комнатной), которые могли бы быть использованы в качестве спиновых инжекторов в приборах спинтроники при комнатной температуре и при слабом внешнем магнитном поле. Твердые растворы на основе халькогенидов ртути и кадмия с содержанием 4*f* - элементов относятся к классу полумагнитных полупроводников, обладающих интересными свойствами [1-3], более широкими функциональными возможностями и улучшенными эксплуатационными характеритиками по сравнению с широко распространенными твердыми растворами такими, как $Hg_{1-x}Cd_xTe$, $Hg_{1-x}Cd_xSe$. Именно это вызвало интерес исследовать кристаллы $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$, в которых часть атомов ртути замещают еще и атомами диспрозия, поскольку последние могут приводить к ферромагнитному упорядочению в кристаллах, что может быть использовано в приборах спинтроники.

Исследование магнитных свойств кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$ проводилось методом Фарадея в интервале температур T = 77-300 К и магнитных полей H = 0.25-4 кЭ (погрешность ~ 1% в определении χ обусловлена, в основном, систематической погрешностью, которая не влияет на зависимость χ от температуры, поэтому погрешность для $1/\chi_f = f(T)$ составляет менее 0.5%).

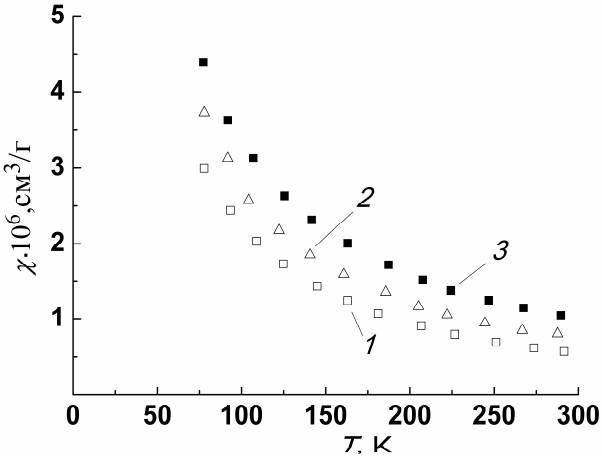


Рис.1.Температурная зависимость магнитной восприимчивости для кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$:
1 – x = 0.2; $y_м$ = 0.011; 2 – x = 0.2; $y_м$ = 0.013; 3 – x = 0.2; $y_м$ = 0.017.

Образцы $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$ – парамагнитные и их магнитная восприимчивость имеет вид характерный для парамагнетиков (рис.1). Возрастание χ при уменьшении T обусловлено уменьшением разориентирующего действия тепловых колебаний атомов кристаллической решетки на ориентацию магнитных моментов атомов диспрозия в магнитном поле.

На основе зависимостей $\chi = f(T)$ построены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости χ_f^{-1} атомов магнитной компоненты (Dy) (рис.2), путем учета диамагнитного вклада кристаллической решетки.

Вкладом носителей заряда в χ кристалла пренебрегали. Из исследований магнитной восприимчивости твердых растворов $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$ следует, что для всех исследованных образцов зависимости $1/\chi_f = f(T)$ в исследуемом интервале температур описываются законом Кюри-Вейса.

Положительная парамагнитная температура Кюри (θ), полученная путём экстраполяции прямолинейных участков $1/\chi_f=f(T)$ до пересечения с осью температур указывает на то, что между «магнитными» атомами осуществляется обменное взаимодействие ферромагнитного характера. Изломы на зависимостях $1/\chi_f=f(T)$ могут быть обусловлены наличием в кристаллах $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$ кластеров, а точнее их переходом из "магнитоупорядоченного" в парамагнитное состояние при $T=T_c$ (табл. 1).

Согласно модели описанной в [4-5] следует, что и в $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$ могут образовываться кластеры состоящие из атомов диспрозия, которые занимают близко расположеные узлы и междоузлия, и между ними может возникать прямое или непрямое (через атомы Se) обменное взаимодействие ферромагнитного (антиферромагнитного) характера. С увеличением размеров кластеров параметры T_c, которые их характеризуют, будут расти, приближаясь к параметрам фаз: Dy (T_C=88.3K), DySe, $DySe_2$), соответствующих этим кластерам, а при выделении этих фаз совпадут с ними.

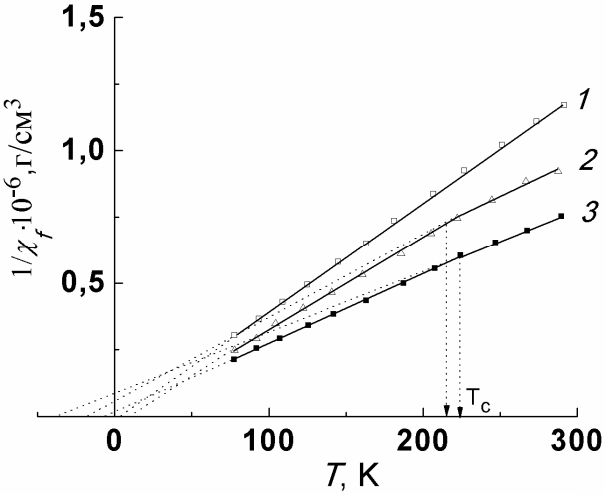


Рис.2. Зависимость обратной магнитной восприимчивости атомов диспрозия от температуры для кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$:
1 – x = 0.2; $y_м$ = 0.011; 2 – x = 0.2; $y_м$ = 0.013; 3 – x = 0.2; $y_м$ = 0.017

Экстраполяция усредненных в области высоких температур зависимостей $1/\chi_f=f(T)$ до пересечения с осью температур (при $T\geq$290K между атомами 4*f*-элементов отсутствует магнитное упорядочение и магнитный момент атомов 4*f*-элементов (μ) совпадает с теоретически рассчитанным), дает значение θ, которое позволяет определить содержание «магнитной» компоненты ($y_м$) в образцах $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$ (x – содержание Cd в загружаемой в ампулу шихты). Магнитные параметры кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$ приведены в таблице 1.

Таблица 1.Магнитные параметры кристаллов $Hg_{1-x-y}Cd_xDy_ySe$:

№	x	$y_м$	θ, К	T_c, К
1	0.2	0.011	4	–
2	0.2	0.013	8 -18	215
3	0.2	0.017	-5 -38	223

В табл. 1. каждая верхняя строка (по сравнению с нижней) соответствует более низкотемпературному прямолинейному участку на $1/\chi_f = f(T)$ (рис. 2).

[1] Т.Т. Ковалюк, Э.В. Майструк, П.Д. Марьянчук. Неорганические материалы, 2013, **Т. 49**, № 5. С.468–472.

[2] M. Romcevic, V.A. Kulbachinskii, N. Romcevic, P.D. Maryanchuk, L.A. Churrilov. Infrared Physics and Technology–2005.–**46** (5), p. 379–387.

[3] П.Д. Марьянчук, Э.В. Майструк. Изв. Вузов. Физика. – **Т.50**, №10. – 2007 – С.29-34

[4] P.D. Maryanchuk, E.V. Maistruc. Inorganic Materials – 2008.–**44 (5)**, p.475–480.

[5] П.Д. Марьянчук. Изв. Вузов СССР. Физика. - 1984. - **Т.27**, №1. - С.122-124.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТРУКТУРНОЙ И МАГНИТНОЙ ПОДСИСТЕМ В КРИСТАЛЛАХ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ

Заворотнев Ю.Д., Пашинская Е.Г., Варюхин В.Н.

Донецкий физико-технический институт им.А.А.Галкина НАН Украины
83114 Украина, Донецк, Р.Люксембург, 72, E-mail; zavorotnev.yurii@mail.ru

Последнее десятилетие активно решаются задачи изучения воздействия внешнего нагружения на состояние кристаллической решетки и ее влияния на физические параметры системы: плотности, электропроводности, размера зерен, механической прочности и пластичности. В работе [1] показано, что интенсивная пластическая деформация кручением в наковальнях Бриджмена приводит к механически индуцированным фазовым превращениям с образованием нанокристаллической мартенситной фазы. Имеются эксперименты [2], показывающие рост намагниченности при переходе в модулированную фазу в ферромагнитном сплаве Гейслера Ni-Mn-Ga. В этом соединении структурные фазовые переходы (ФП) происходят в ферромагнитной матрице, что влечет за собой благодаря взаимодействию двух подсистем и магнитный ФП. В ряде работ [3-5] показано, что структурные изменения влияют не только на направление вектора намагниченности, но и на его модуль. Однако влияние интенсивной пластической деформации кручением на магнитную подсистему изучено недостаточно. В частности, неизвестен вид распределения изменения модуля ферромагнитного вектора, что является целью данной работы.

Пусть в модельном кристалле при понижении температуры имеют место разнесенные по температуре структурный и ферромагнитный фазовые переходы (ФП), которые могут быть как первого, так и второго рода. Наложим на такой кристалл винтовой крутящий момент вдоль оси OZ. Поставленную задачу можно решить в рамках феноменологической теории Ландау с помощью следующей плотности неравновесного термодинамического потенциала (НТДП):

$$\Phi = \frac{\alpha_1}{2}F_z^2 + \frac{\alpha_2}{4}F_z^4 + \frac{\alpha_3}{6}F_z^6 + \frac{\beta_1}{2}q^2 + \frac{\beta_2}{4}q^4 + \frac{\beta_3}{6}q^6 + \gamma_1 q^2 F_z^2 -$$
$$- \gamma_2 M^r\left(q_x\frac{\partial q_y}{\partial z} - q_y\frac{\partial q_x}{\partial z}\right) + \gamma_3 M^s\left(\left(\frac{\partial q_x}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial q_y}{\partial z}\right)^2\right) \qquad (1)$$

где $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i (i = 1,2,3)$ - феноменологические коэффициенты, F_z, q - магнитный и структурный параметры порядка (ПП) соответственно, M - модуль крутящего момента, r, s - показатели степеней, величина которых будет определена ниже. Магнитный ПП является линейной комбинацией магнитных моментов ионов элементарной ячейки (ЭЯ). Структурный ПП - линейная комбинация отклонений ионов ЭЯ. Оба этих ПП преобразуются по соответствующим, в общем случае разным неприводимым представлениям группы симметрии кристалла. Слагаемые с пространственными производными описывают винтовую деформацию (несоразмерная длиннопериодическая спиральная структура) и содержат пропорциональный моменту множитель, т.е. при $M = 0$ отсутствует пространственная спиральная структура. Если $\alpha_i, \beta_i, (i = 1,2,3), \gamma_1$ равны нулю, то соответствующее уравнение Эйлера имеет решение в виде структурной периодической спирали с вектором распространения k, направленным по оси OZ. Экспериментально показано, что разность

$r-s$ должна быть равна 4. В настоящей работе в качестве иллюстрации степеням присвоены следующие значения $r=6,\ s=2$.

При отказе от предположения постоянства модулей неприводимых векторов получаем следующую систему уравнений Эйлера:

$$\begin{cases} 2\gamma_3 M^s \dfrac{\partial^2 q_x}{\partial z^2} + 2\gamma_2 M^r \dfrac{\partial q_y}{\partial z} - q_x\left[\alpha_1 + \alpha_2 q^2 + \alpha_3 q^4 + 2\gamma_1 F_z^2\right] = 0 \\ 2\gamma_3 M^s \dfrac{\partial^2 q_y}{\partial z^2} - 2\gamma_2 M^r \dfrac{\partial q_x}{\partial z} - q_y\left[\alpha_1 + \alpha_2 q^2 + \alpha_3 q^4 + 2\gamma_1 F_z^2\right] = 0 \\ \alpha_1 + \alpha_2 F_z^2 + \alpha_3 F_z^4 + 2\gamma_1 q^2 = 0 \end{cases} \qquad (2)$$

Систему (2) аналитически решить затруднительно. Поэтому с помощью математического пакета MathCad 15 был проведен численный анализ.

1) Если переход в упорядоченное магнитное и искаженное структурное состояния осуществляются путем перехода второго рода при различных температурах, то при малых значениях момента кручения составляющие $Q_x(z)$ и $Q_y(z)$ структурного искажения, период которых дает длину поворота на 360^0, имеют почти синусоидальную форму с одинаковыми амплитудами и слабую синусоидальную шумовую составляющую. Последняя обуславливает появление пространственных колебаний величины модуля структурного искажения около определенного (равновесного) значения. При этом имеет место также амплитудная модуляция с разным размахом и частотой с разных сторон несущей. Фурье-анализ такой зависимости показывает, что для ее описания необходимо учесть 26 гармоник, причем наиболее значимыми являются 0, 20, 25 гармоники. Аналогичный характер имеет зависимость $F_z(z)$, но с меньшей амплитудой. Необходимо различать пространственный период вращения кристалла K под воздействием крутящего момента и период колебаний k модулей структурного и магнитного ПП ($K << k$).

При больших значениях момента кручения периоды основного колебания и шумового возмущения $Q_x(z)$ и $Q_y(z)$ увеличиваются и модуль вектора структурного искажения по-прежнему имеет колебательную составляющую. Необходимо отметить, что амплитудная модуляция модуля структурного искажения в этом случае подавляется. Фурье-анализ показал, что колебательный процесс структурного ПП не является чисто синусоидальным и для адекватного описания необходимо учитывать первые четыре гармоники. В пределе больших значений M периоды $Q_x(z)$ и $Q_y(z)$ становятся бесконечными, а амплитуда колебаний магнитного и структурного ПП стремится к нулю и график обоих ПП вырождается в прямые линии.

2). Если имеет место ФП первого рода в структурной и магнитной подсистемах при понижении температуры, то при малых значениях крутящего момента на колебания $Q_x(z)$ и $Q_y(z)$ также налагается шумовая составляющая, частота которой гораздо больше, чем в случае 1) (см. рис.1a,1b). Эта составляющая приводит к появлению модуляции колебаний структурного и магнитного ПП (рис.1c,d), которые характеризуются высокими значениями амплитуд гармоник с большим номером n (рис 1e).

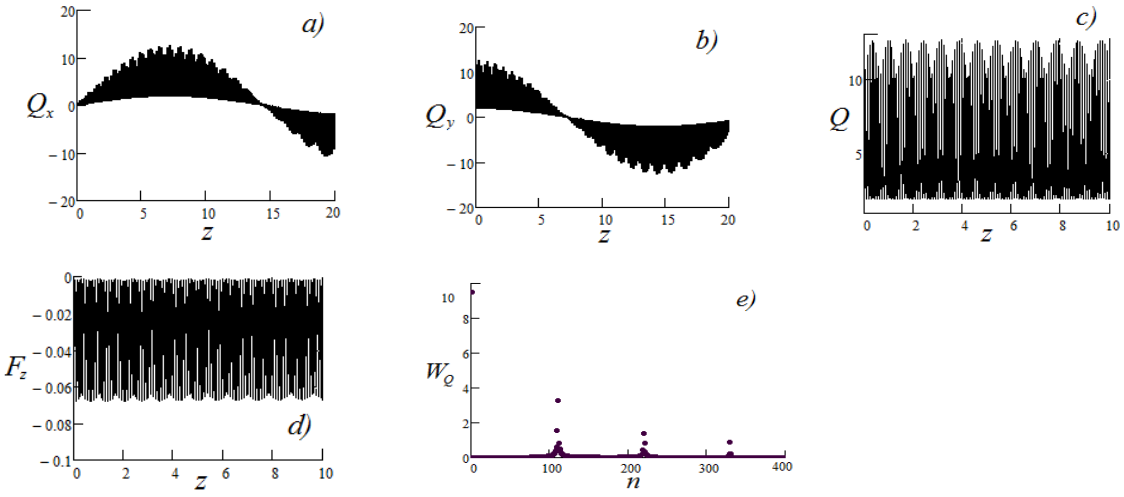


Рисунок 1. Пространственные зависимости компонент структурного искажения ниже температур ФП первого рода при малых значениях крутящего момента.

При больших значениях M увеличиваются периоды шумовой составляющей и основного колебания. В этом случае модули структурного и магнитного ПП также имеют колебательную составляющую и отсутствует пространственная амплитудная модуляция. Колебания структурного ПП имеет островершинный характер, а магнитного – плосковершинный. Характер распределений амплитуд гармоник практически одинаков и имеют экспоненциально спадающий характер. Для описания поведения магнитного упорядочения и пространственного искажения достаточно учесть 20 гармоник.

3) Если температура кристалла находится выше линии магнитного ФП первого рода, но ниже линии структурного ФП тоже первого рода,то обе проекции структурного ПП имеют одинаковую амплитуду и слабую синусоидальную составляющую, которая имеет меньшую частоту, чем в случае 1). Для описания изменения величины модуля структурного искажения необходимо учесть, кроме основной, еще 5 гармоник с амплитудами одного порядка, из которых вторая является наиболее существенной. Аналогичное поведение имеет возникающий вынужденно модуль ферромагнитного неприводимого вектора с на порядок меньшей амплитудой колебаний. При таком наборе знаков коэффициентов НТДП постоянные составляющие обоих ПП имеют одинаковые знаки. Следовательно, векторы обоих ПП будут направлены в одну сторону.

На основе проведенного анализа можно сделать вывод, что путем наложения интенсивной пластической деформации кручением можно управлять распределением модуля ферромагнитного вектора в кристалле в силу наличия взаимодействия между структурной и магнитной подрешетками, варьируя температуру и величину приложенного момента кручения.

[1] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В.Королев, В.В.Марченков, Е.Б.Марченкова, В.А.Казанцев, H.W.Weber. Физика твердого тела **53**, 89 (2011).
[2] F. Zuo, X.Su, K.H.Wu. Phys.Rev.B **58**, 11127 (1998).
[3] V.D. Buchelnikov, V.V.Sokolovskiy, H.C.Herper, H.Ebert, M.E.Gruner, S.V.Taskaev, V.V.Khovailo , A.Hucht, A.Dannenberg, M.Ogura, H.Akai, M.Fcent, P.Entel. Phys.Rev.B **81**, 094411 (2010),.
[4] A.N.Vasil'ev, A.D.Bozhko, V.V.Khovailo et all. Phys.Rev.B **59**, 1113 (1999).
[5] А.Д.Божко, А.Н.Васильев, В.В.Ховайло и др. ЖЭТФ **115,** 1740 (1999).

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СОСТОЯНИЕ СПИНОВОГО СТЕКЛА В LCMO- МАНГАНИТАХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

[1]Доросинец В.А., [2]Шварков С.Д., [2]Вик А.

[1]Белорусский Государственный Университет,
220050 Минск, пр. Независимости 4, e-mail: dorosinets@bsu.by
[2]Ruhr-Universität Bochum,
D-44780 Bochum, Germany, Universitätsstraße 150, e-mail: shvarkovst@yahoo.com

Взаимосвязь зарядовых, спиновых, орбитальных и решеточных степеней свободы в манганитах является причиной разнообразия электронных фазовых состояний в них, конкуренция между которыми приводит к фазовому распаду и переходу в состояние фазового стекла [1]. Пространственная неоднородность электронной плотности, механические деформации стимулируют процесс фазового распада, а внешние воздействия (магнитное и электрическое поле, свет) позволяют эффективно смещать баланс между фазами, что открывает перспективу конструирования разнообразных электронных и магнитных элементов на основе манганитов. В [2] исследовалось фотоиндуцированное переключение пленок $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ в состояние с повышенным сопротивлением и размытым переходом в металлическое состояние. В данной работе использовалась аналогичная методика, причем модификация свойств пленок $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3/MgO$ осуществлялась импульсами лазера $Ti:Al_2O_3$ (λ=780 нм) с длительностью Δt менее 100 фс и частотой повторения 78 МГц при криогенных температурах, что позволило исключить эффекты разогрева образцов и обеспечить однородность их физических свойств при понижении на 40 К температуры перехода диэлектрик-металл до 190 К.

На рис. 1а представлена (кривая 1) температурная зависимость сопротивления R(T) модифицированной пленки нормированного на его значение при T=4 К в отсутствие магнитного поля. Для сопротивления характерен рост при понижении температуры в области T < 30 К, тогда как для исходной пленки данное поведение отсутствовало и зависимость R(T) в области 0 К < T < 90 К хорошо аппроксимировалось выражением [3]:

$$R = R_0 + A / Sinh^2(\hbar\omega_S / 2k_BT) + BT^{9/2},$$

предполагающим одновременное проявление механизмов рассеяния поляронов на мягких оптических фононах и двухмагнонного рассеяния. В данном выражении А и В – постоянные, $\hbar$-постоянная Планка, ω_S - частота мягкой оптической фононной моды, k_B - постоянная Больцмана.

Поскольку для манганитов переход в ферромагнитное состояние сопровождается понижением удельного сопротивления образцов, данная особенность на R(T) позволяет предположить формирования в ферромагнитной матрице кластеров с отличающимся характером магнитного упорядочения (CO/OO-кластеров). Данное предположение подтверждается представленной на рис.2б температурной зависимостью намагниченности пленки при ее охлаждении в нулевом магнитном поле (ZFC , кривая 1) и при приложении поля (FC, кривая 2). Расхождение этих кривых характерно для суперпарамагнитных кластеров и спинового стекла, в частности для манганитов [4]. Особенности на зависимости R(T) в разупорядоченных металлах при низких температурах, подобные приведенным на рис.1, обычно связаны с к вантовыми поправками к проводимости (слабой локализацией и электрон-электронным взаимодействием). Однако приложение магнитного поля к пленке параллельно ее поверхности, приводя к значительному изменению абсолютного значения

сопротивления пленки (рисунок 2а) не приводит к изменению формы кривой в области температур с особенностью на R(T), что позволяет сделать заключение о перколяционном

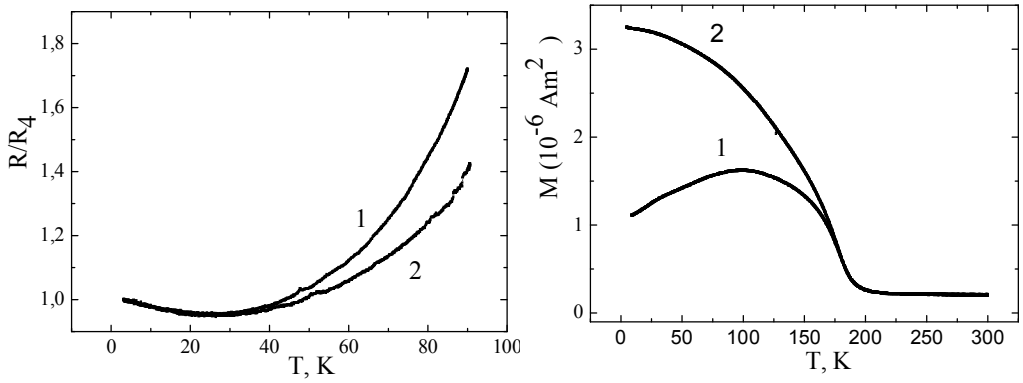


Рисунок 1 – а) нормированное сопротивление модифицированной пленки $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ для значений индукции магнитного поля равного 0 (кривая 1) и 8 Тл (кривая 2), б) – кривые намагниченности пленки, снятые в режиме ZFC (кривая 1) и FC (кривая 2).

механизме проводимости образцов. На рис. 2а видно, что кривые магнитосопротивления обладают гистерезисом, в результате чего сопротивление пленок понижается при снятии магнитного поля. Такое поведение характерно только для указанного интервала температур, что также свидетельствует о состоянии спинового стекла. Исследование оптического отклика (рис. 2б), наблюдаемого при возбуждении образцов с последующим зондированием фемтосекундными оптическими импульсами лазера $Ti:Al_2O_3$ (λ=780 нм) также подтверждает изменение соотношения фаз при модификации пленки, поскольку преобладающей становится компонента, характерная для манганитов с антиферромагнитным упорядочением [5], причем приложение магнитного поля приводит к изменению формы кривой 2.

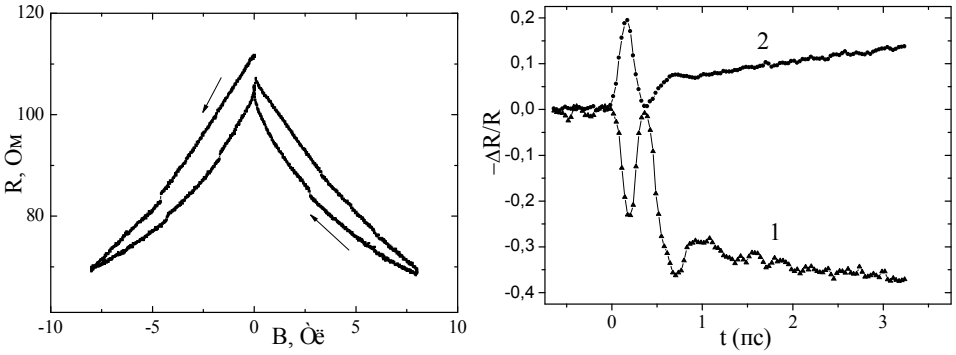


Рисунок 2 – а) гистерезис магнитосопротивления образца при температуре 4 К,
б) разрешенное во времени дифференциальное отражения лазерного луча для исходной (кривая 1) и модифицированной (кривая 2) пленок при T = 10 К.

[1] E.Dagotto, Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance. The Physics of Manganites and Related Compounds. Springer-Verlag. (2002). 452 p.

[2] V. Moshnyaga, A. Giske, K. Samwer, E. Mishina, T. Tamura, S. Nakabayashi, A. Belenchuk, O. Shapoval, L. Kulyuk. J. Appl. Phys. **95**, 7360 (2004).

[3] G. Zhao, V. Smolyaninova, W. Prellier, H. Keller. Phys. Rev. Lett. **84**, 6086 (2000).

[4] I.O. Troyanchuk, S.V. Trukhanov, H. Szymczak, J. Przewoznik, K. Barner. ЖЭТФ **120**, 183 (2001).

[5] T. Ogasawara, T. Kimura, T. Ishikawa, M. Kuwata-Gonokami, Y. Tokura. Phys. Rev. B **63**, 113105 (2001).

ОСОБЕННОСТИ ИМПУЛЬСНОГО И КВАЗИСТАТИЧЕСКОГО ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛА $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$

[1]Довгий В.Т., [1]Линник А.И., [1]Каменев В.И., [1]Таренков В.Ю., [1]Сидоров С.Л., [1]Тодрис Б.М., [1]Михайлов В.И., [1]Давыдейко Н.В., [1]Линник Т.А., [2]Попов Ю.Ф., [3]Балбашов А.М.

[1]Донецкий физико-технический институт НАН Украины, 83114, Донецк, Украина
[2]МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
[3]Московский энергетический институт, 111250, Москва, Россия

Важную роль в физике манганитов играют неоднородные состояния, проявляющиеся в виде зарядового упорядочения катионов $Mn^{3+} – Mn^{4+}$, структурных и магнитных поляронов, фазового расслоения. Фазовое расслоение в манганитах, по данным нейтронографии, имеет место как на микроскопическом (10÷20 Å), так и на мезоскопическом (порядка 1000 Å) масштабах. Явление колоссального магнитосопротивления (КМС) в манганитах связывают с их магнитно-неоднородным состоянием.

Манганиты с половинным замещением интересны тем, что демонстрируют спиновое, зарядовое и орбитальное упорядочение, а также индуцированные магнитным полем структурные и магнитные фазовые переходы, обладают свойствами мультиферроиков. Для практического применения этих материалов и понимания физической природы происходящих в них процессов необходимо выяснить несколько принципиальных вопросов:

1) почему в составе $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ все три фазовых перехода (структурный, магнитный, зарядового и орбитального упорядочения) совпадают по температуре, а в других составах – нет?

2) каким образом в данном образце при низких температурах происходит переход из антиферромагнитного (AFM) в ферромагнитное (FM) состояние в магнитном поле несколько Тесла, если шкала энергий следующая: щель в плотности состояний при температуре зарядового упорядочения ≈ 300 meV, энергия зарядового упорядочения ≈ 12 meV, а энергия магнитного поля 9 Т составляет только ≈ 1,8 meV?

3) каковы причины сохранения при низких температурах высокопроводящего состояния образца после снятия намагничивающего поля?

В данной работе приведены результаты исследования структурных, магнитных и транспортных свойств монокристаллов $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$. Особое внимание уделено поведению намагниченности (M) и удельного сопротивления (ρ) как в импульсном, так и квазистатическом магнитном поле до 14 Т, релаксации M и ρ после воздействия поля в широком температурном диапазоне (6…300 К).

На рис. 1 приведены полевые зависимости намагниченности $M(H)$ и удельного сопротивления $\rho(H)$ (на вставке) при температуре 10 К в квазистатическом поле (кривые 1-4) и при температуре 18 К в импульсном поле (кривые 5-7). Кривые 1, 2, 3 соответствуют последовательному намагничиванию и размагничиванию образца в квазистатическом поле до 3, 6, 8(9) Тесла. Кривые намагничивания демонстрируют сосуществование ферромагнитной (FM) и антиферромагнитной (AFM) фаз. Каждый раз после установления равновесного состояния образца, начальные участки кривых $M(H)$ идут по одной и той же кривой 4 и в низких полях соответствуют намагничиванию существующей ферромагнитной фазы, а гистерезисные участки $M(H)$ в высоких полях соответствуют перемагничиванию фаз AFM/I – FM/M.

Перемагничивание в импульсном поле заметно отличается от перемагничивания в квазистатическом поле. Для образца, находящегося изначально в равновесном состоянии, намагничивание начинается по кривой 5, а переход AFM/I – FM/M происходит резко при величине импульсного поля порядка 10 T. Размагничивание и перемагничивание в отрицательном поле идет по кривой 7 пока поле не обратится в нуль. Повторное перемагничивание через 3-5 min после окончания первого цикла начинается по кривой 6. При этом переход AFM/I – FM/M наблюдается при величине импульсного поля порядка 8 T. Далее перемагничивание снова идет по кривой 7.

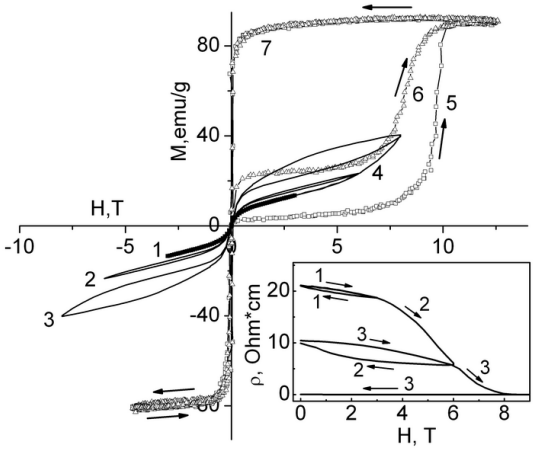


Рис. 1.

Полевые зависимости удельного сопротивления $\rho(H)$ (см. вставку рис. 1) в квазистатическом поле также проявляют гистерезисный характер, демонстрируют резкое уменьшение сопротивления в магнитном поле 9 T и сохранение этого высокопроводящего состояния после снятия магнитного поля. Отметим, что при намагничивании до 3 T (кривая 1-1) зависимость $\rho(H)$ имеет очень слабый гистерезис и обратима. В то же время после намагничивания до 6 T (кривая 2-2) сопротивление образца заметно уменьшилось и после сброса поля не вернулось к исходному значению. Последовавший вскоре следующий цикл намагничивания до 9 T (кривая 3-3) начался от этого нового значения сопротивления, дал еще больший гистерезис и привел к упомянутому высокопроводящему состоянию.

На рис. 2 и 3, соответственно, приведены кривые температурного изменения намагниченности *M* и удельного сопротивления ρ после воздействия магнитного поля 8(9) T.

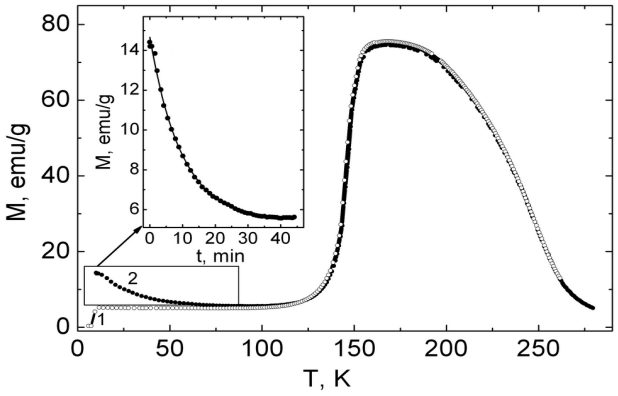


Рис.2.

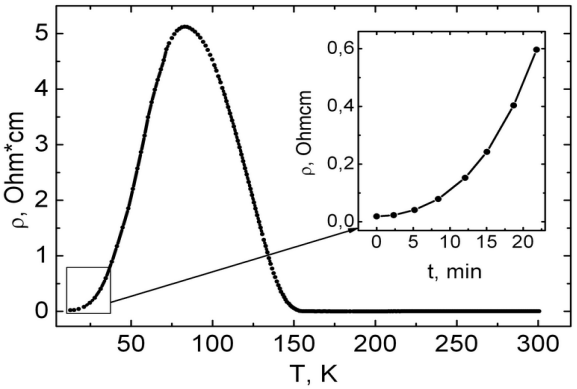


Рис.3.

Нагрев образца осуществляли со скоростью ~ 1 K/min. Причем кривую ρ(*T*) снимали сразу после сброса поля, а кривые *M*(*T*) – сразу после сброса поля (рис. 2, кривая *2*) и через 24 h (рис. 2, кривая *1*). При этом на кривой *1* ниже 10 K наблюдается «ступенька», обусловленная возникновением спонтанного магнетизма подрешетки ионов Nd. Ее магнитный момент, очевидно, направлен против магнитного момента остаточной FM-фазы, которая сосуществует в данном кристалле совместно с основной AFM-фазой до 150 K. В то же время зависимости *M*(*T*) (рис. 2, кривая *2*) и ρ(*T*) (рис. 3) в области низких температур демонстрируют восстановление *M* и ρ к равновесным величинам, характерным для AFM-

состояния. Постоянные времени релаксации на участках, описываемых экспонентами $M = M_0 + M_1 e^{-t/\tau}$ и $\rho = A_1 e^{t/\tau}$, составили $\tau \approx 9.7$ min и $\tau \approx 7$ min соответственно для намагниченности и удельного сопротивления (см. вставки на рис. 2 и 3).

Для сравнения влияния импульсного и квазистатического магнитного поля на магнитные переходы AFM/I – FM/M в монокристалле $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ на рис. 4 приведена T – H диаграмма. Широкая область (косая штриховка) соответствует критическим полям фазового перехода при импульсном перемагничивании (правые точки – переход AFM/I – FM/M, левые точки – обратный переход FM/M – AFM/I). Узкая область (перекрестная штриховка) соответствует критическим полям перехода при квазистатическом перемагничивании (штриховой линией показаны поля обратного перехода FM/M – AFM/I). Из фазовой диаграммы видно, что область существования метастабильной фазы FM/M при перемагничивании в импульсном поле значительно шире, чем в квазистатическом.

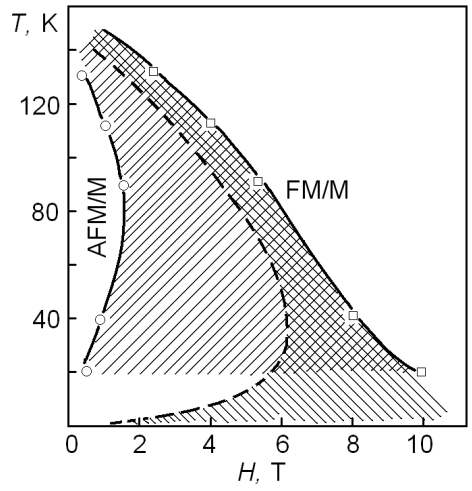


Рис. 4.

По данным нейтронографических и магнитных исследований в манганите $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ при T<150 K сосуществуют три фазы: антиферромагнитные AFM CE-типа (≈ 60%), AFM A-типа (≈ 20%) и ферромагнитная FM (≈ 20%) с объемом элементарной ячейки $V_{CE} = 159.1$ Å^3 (моноклинная симметрия), $V_A = 158.65$ Å^3, $V_{FM} = 159.4$ Å^3 (орторомбическая симметрия) [1]. В то же время при T>150 K основной (>80%) является FM-фаза с соответствующим наибольшим объемом элементарной ячейки. Проведенные нами исследования показали, что при температурах порядка 10 K под воздействием магнитного поля переход AFM/I – FM/M происходит в результате перестройки кристаллической решетки монокристалла $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ за счет магнитострикции.

При этом перемагничивание монокристалла $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ в импульсном поле при низких температурах (18 K) показало, что время фазового перехода AFM/I → FM/M на 6 порядков меньше времени обратного фазового перехода FM/M → AFM/I. Такое же соотношение времен имеет место при разрушении и восстановлении зарядового упорядочения.

Поскольку энергии магнитного поля 9 T (~ 1.8 meV) далеко не достаточно для реализации перехода AFM/I → FM/M и разрушения зарядового упорядочения (kT_{CO} ~12 meV, Δ_{CO} ~ 300 meV), то описанный эффект, очевидно, обусловлен индуцированным магнитным полем (за счет магнитострикции) структурным переходом с разрушением зарядового упорядочения и увеличением объема элементарной ячейки до характерного для FM-фазы.

Существование при 10 K в течение многих минут неравновесной FM-фазы обуславливает высокопроводящее состояние образца после снятия магнитного поля, благодаря медленной релаксации неравновесной FM-фазы (с увеличенным объемом кристаллической решетки) к равновесной AFM-фазе (с кристаллической решеткой меньшего объема).

[1] C. Ritter, R. Mahendiran, M.R. Ibarra, L. Morellon, A. Maignan, B. Raveau, and C.N.R. Rao, Phys.Rev. **B61**, R9229, (2000).

МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЫСТРОЗАКАЛЕННОГО СПЛАВА $Mn_{1.25}Fe_{0.7}P_{0.5}Si_{0.5}$

[1]Грибанов И.Ф., [1] Сиваченко А.П., [1]Сидоров С.Л., [1]Дворников Е.А., [1]Сиваченко Т.С., [2]Щиголев В.В.

[1]ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины, +83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72
[2]ДЮИ ЛГУВД, 83054, г. Донецк, ул. Засядько, 13

Проведенные в последнее время исследования показали, что по совокупности экономических, экологических и физико-химических характеристик одними из наиболее перспективных материалов для магнитных рефрижераторов, ориентированных на работу в области комнатных температур, являются гексагональные сплавы на основе Fe_2P, описываемые формулой $Mn_xFe_{2-\alpha-x}P_{1-y}(As,Ge,Si)_y$, где α – небольшое отклонение от стехиометрии [1-3,5-7]. В них в широком диапазоне изменения концентраций легирующих элементов наблюдается магнитоупругое превращение из парамагнитного (PM) в ферромагнитное (FM) состояние, происходящее путем фазового перехода I-го рода. Это превращение, температура которого T_C в зависимости от *x, y* меняется в диапазоне $100К < T_C < 400К$, сопровождается большим и разнонаправленным изменением параметров гексагональной кристаллической решетки, что, с одной стороны, способствует увеличению крутизны перехода и сопутствующего ему скачка энтропии при индуцировании магнитным полем ферромагнитного состояния (т.е. увеличению МКЭ), а с другой – приводит к небольшому результирующему изменению объема образца в процессе перехода. Последнее очень важно для уменьшения температурного и полевого гистерезисов рассматриваемого PM – FM превращения за счет ослабления механизма магнитострикционной блокировки роста зародышей новой фазы, часто являющегося основной причиной возникновения широких гистерезисных областей [4].

Из большого количества исследованных к настоящему времени сплавов $Mn_xFe_{2-\alpha-x}P_{1-y}(As,Ge,Si)_y$ первыми с позиции магнитокалорических приложений были изучены (и определены как материалы с очень перспективными функциональными характеристиками) сплавы системы Mn-Fe-P-As [1]. Однако присутствие в них токсичного мышьяка ставило под вопрос широкомасштабное применение этих сплавов и стимулировало поиск адекватного анионного замещения. Такая задача была успешно решена и в настоящее время известны и активно изучаются безмышьяковые материалы данной группы с достаточно высоким уровнем служебных характеристик. К ним относятся, в частности, сплавы систем Mn-Fe-P-Ge, Mn-Fe-P-Si, Mn-Fe-P-(Ge,Si). Так например, гигантский МКЭ обнаружен в сплавах $Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{1-x}Ge_x$ [5] и $Mn_{2-y}Fe_yP_{0.75}Ge_{0.25}$ [6], причем в последнем случае, по утверждению авторов, можно уменьшить температурный гистерезис (ΔT_{hys}) перехода PM – FM до 1К при максимальном изменении магнитной энтропии ($-\Delta S_{max}$) около 20 J/kg*K, соответствующем изменению индукции магнитного поля (ΔB) от 0 до 2 Т. К сожалению, относительно высокая стоимость германия делает материалы, содержащие этот элемент в значительных количествах, мало пригодными для крупномасштабного применения. Намного предпочтительнее в этом плане оказываются сплавы системы Mn-Fe-P-Si благодаря очень хорошим магнитокалорическим характеристикам и низкой стоимости исходных компонентов. В частности, в сплавах $MnFeP_{1-x}Si_x$ скачок $-\Delta S_{max}$ достигает 30 J/kg*K при $\Delta B = 0 - 2Т$, однако имеет место большой гистерезис перехода PM – FM ($\Delta T_{hys} \approx 35К$ в $MnFeP_{0.5}Si_{0.5}$) и неоднофазность изучаемых образцов (до 18% примеси кубической фазы Fe_2MnSi) [3]. В работе [2] при исследовании системы $Mn_xFe_{1.95-x}P_{1-y}Si_y$ показана возможность

уменьшения величины ΔT_{hys} за счет изменения соотношения Mn/Fe и/или P/Si в этих сплавах. Таким образом, удается получить $\Delta T_{hys} \approx 1$K и $-\Delta S_{max} \approx 20$ J/kg*K при $\Delta B = 0 - 2$T. При этом уменьшение температурного гистерезиса сопровождается снижением величины

$-\Delta S_{max}$ из за «размытия» перехода PM – FM и его приближения к фазовому переходу II-го рода, что, в свою очередь, связано с уменьшением изменения параметров решетки при указанном переходе. Очевидно, что дальнейшее улучшение функциональных характеристик сплавов $Mn_xFe_{2-\alpha-x}P_{1-y}Si_y$ может быть достигнуто путем поиска других вариантов легирования и/или иных методов их приготовления.

В настоящей работе апробирована возможность использования для получения этих сплавов высокоскоростной закалки из жидкофазного состояния на вращающееся медное колесо (метод спинингования) с последующим кратковременным отжигом. Как следует из литературы, чаще всего такие сплавы изготавливают по стандартной технологии твердофазной диффузии, включающей предварительный размол компонентов в высокоэнергетической мельнице, спекание спрессованных порошковых полуфабрикатов при 1100°C в течение 2-х и более часов и гомогенизирующий отжиг при 850°C в течение 20 часов [7]. В сравнении с такой технологией наш подход позволяет, во-первых, существенно сократить время синтеза материалов, обеспечивая при этом максимально высокую однородность распределения компонентов в них; во-вторых, управляемо сформировать оптимальную микрокристаллическую структуру сплавов, которая в конце концов и определяет их магнитные и другие функциональные характеристики. Последнее обусловлено резким измельчением (вплоть до наноуровня) кристаллической структуры в процессе спинингования и возможностью температурно-временного контроля роста размеров кристаллитов при отжиге.

В качестве тестового материала для апробирования нашей технологии выбран хорошо изученный сплав $Mn_{1.25}Fe_{0.7}P_{0.5}Si_{0.5}$ с гексагональной кристаллической структурой типа Fe_2P, в котором при понижении температуры наблюдается магнитоупругий переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние ($T_C = 285$K), сопровождаемый относительно большим изменением параметров решетки ($\Delta a/a = 0.8\%$, $\Delta c/c = -1.7\%$) и небольшим уменьшение объема элементарной ячейки ($\Delta V/V \approx 0{,}1\%$) [2]. На рис. 1,2 показаны температурные зависимости намагниченности (в поле B = 0.97T) и дифференциальной магнитной восприимчивости (в слабом переменном магнитном поле) для полученного по нашей методике сплава $Mn_{1.25}Fe_{0.7}P_{0.5}Si_{0.5}$ на разных стадиях его приготовления.

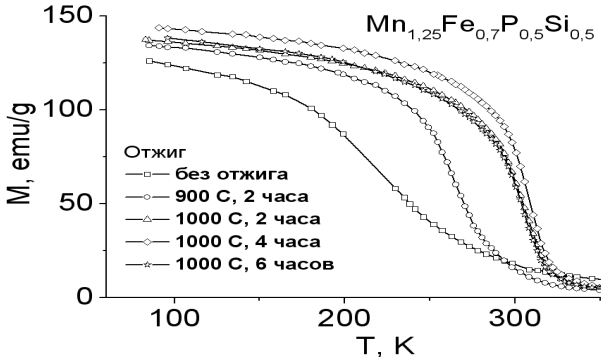


Рис.1. Температурные зависимости намагниченности $Mn_{1.25}Fe_{0.7}P_{0.5}Si_{0.5}$ на разных стадиях приготовления образца.

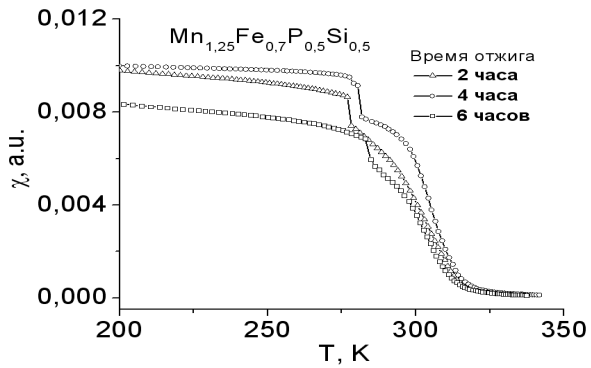


Рис.2. Температурные зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости $Mn_{1.25}Fe_{0.7}P_{0.5}Si_{0.5}$ при различном времени отжига.

Как видно из рис. 1, непосредственно после спинингования спонтанный переход PM – FM сильно «размыт» по температуре, что связано с измельчением кристаллитов и

увеличением вклада их сильнодефектной поверхности в физические свойства материала. Кратковременный отжиг при 1000°С частично восстанавливает характеристики фазового перехода (в частности, крутизну), приближая их к характеристикам тестового образца [2]. Следует отметить, что в синтезированном по нашему методу сплаве переход PM – FM является безгистерезисным на всех стадиях приготовления образца и остается более «размытым» в сравнении с тестовым образцом при испытанных временах отжига (рис. 1). Для исправления ситуации, вероятно, требуется дополнительная оптимизация температурно-временного режима отжига.

На рис. 3 показаны изотермические кривые намагничивания нашего образца (отожженного при 1000°С в течение 4-х часов), снятые при разных температурах, в том числе в области спонтанного фазового перехода PM – FM. По этим данным стандартным образом с использованием соотношений Максвелла определены температурные зависимости скачков магнитной энтропии для разных диапазонов изменения величины магнитного поля при индуцировании им фазового перехода PM – FM. Результаты представлены на рис. 4. Как и следовало ожидать, меньшей крутизне спонтанного перехода PM – FM в сравнении с тестовым образцом соответствует меньшее значение $-\Delta S_{max}$. Этот показатель, скорее всего, может быть улучшен путем оптимизации режима термообработки материала, что позволяет говорить о перспективности рассмотренной выше технологии получения сплавов системы $Mn_xFe_{2-\alpha-x}P_{1-y}Si_y$ для масштабного практического применения.

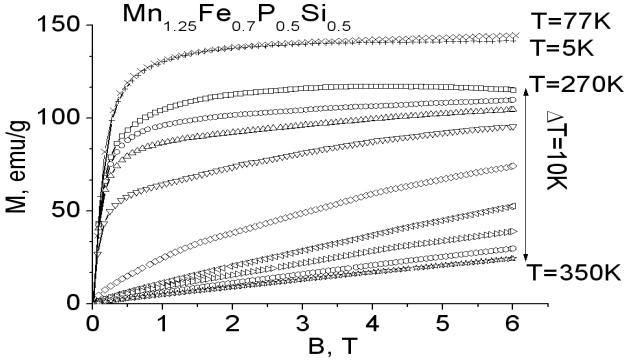


Рис.3. Изотермы намагничивания образца, отожженного при 1000°С

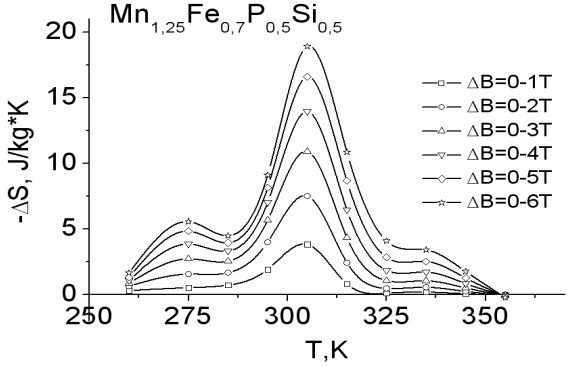


Рис.4. Температурные зависимости скачков магнитной энтропии при переходе PM – FM в образце, отожженном при 1000°С 4часа

Работа выполнена в рамках конкурсного проекта ДФФДУ–БРФФД № Ф54.1/003.

[1]O. Tegus, E. Brück , K.H.J. Buschow, F.R. de Boer. Nature, **415**, 150 (2002).
[2]N.H. Dung, L. Zhang, Z.O. Ou, E. Bruck. Scr.Mater**. 67**, 975 (2012).
[3]D.T. Cam Thanh, E. Bruck, N.T. Trung, J.C.P. Klaasse, K.H.J. Buschow, Z.Q. Ou, O. Tegus, L. Caron. J.Appl.Phys.,**103**, 07B318 (2008).
[4]В.Г. Барьяхтар, А.Е. Боровик, И.М. Витебский, И.Н. Нечипоренко, Д.А. Яблонский. Известия АН СССР*,* **44**, 1401 (1980).
[5]W. Dagula, O. Tegus, X.W. Li, L. Song, E. Bruck, D.T. Cam Thanh, F.R.de Boer, K.H.J. Buschow. J.Appl.Phys., **99**, 08Q105 (2006).
[6]N.T. Trung, Z.Q. Ou, T.J. Gortenmulder, O. Tegus, K.H.J. Buschow, E. Bruck. Appl.Phys.Lett., **94,** 102513 (2009).
[7]Y.-X. Geng, O. Tegus, L.-G. Bi. Chin. Phys.B*,* **21**, 037504 (2012).

МАГНИТНАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cu_{0.5}Fe_{0.5-x}Ga_xCr_2S_4$

Аминов Т.Г., Кирдянкин Д.И., Шабунина Г.Г., Бушева Е.В.

Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия

Работа посвящена синтезу и изучению магнитных свойств системы $Cu_{0.5}Fe_{0.5-x}Ga_xCr_2S_4$, представляющей собой твердые растворы двух магнитных полупроводниковых соединений: $Cu_{0.5}Fe_{0.5}Cr_2S_4$ (ферримагнетик) и $Cu_{0.5}Ga_{0.5}Cr_2S_4$ (антиферромагнетик) Оба соединения относятся к группе $A^{1+}_{0.5}A^{3+}_{0.5}Cr_2X_4$ с упорядочением по типу 1:1 равных количеств ионов A^{1+} и A^{3+} в тетраэдрических узлах решетки шпинели. Образование сверхструктуры понижает симметрию и приводит к расслоению правильной системы точек, занимаемой атомами в неупорядоченном состоянии. Тетраэдрические *A*-атомы, находившиеся изначально в шпинельной позиции 8(a), распределяются по позициям 4(a) и 4(c) (симметрия T2d) с координатами (0, 0, 0) и (1/4, 1/4, 1/4), соответственно.

Структурный механизм перехода в пространственную группу T_{2d} ($F\bar{4}3m$) из пространственной группы O_{7h} (Fd3m) был исследован в [1], где показано, что упорядочение тетраэдрических *A*-ионов сопровождается одновременным смещением октаэдрических *B*-катионов, а также смещением и упорядочением *X*-анионов. Октаэдрические *B*-атомы, занимающие в шпинели позицию 16(d) (собственная симметрия узлов D_{3d}), смещаются на равные расстояния вдоль четырех осей третьего порядка. В упорядоченной структуре они занимают позиции 16(e) (с собственной симметрией узла C_{3v}), их положение определяется свободным структурным параметром u_2 ($u_2 \approx 5/8$). У анионов смещение происходит вдоль диагоналей октантов в направлениях типа [111]. В упорядоченной фазе решетка анионов делится на две подрешетки. Анионы размещаются в узлах 16(e) (позиционная симметрия узла C3v), их положение в каждой подрешетке характеризуется двумя свободными параметрами *u3* (*u3* ≈ 3/8) и *u4* (*u4* ≈ 7/8), соответственно.

Тетраэдрические ионы Fe^{3+} и Ga^{3+} в соединениях $Cu_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2S_4$ и $Cu_{0.5}Ga_{0.5}Cr_2S_4$ координированы с серой S1, а тетраэдрические ионы Cu^+ – с серой S2. Длины связей Fe–S1 и Ga–S1 короче длин связей Cu–S2 в согласии со значениями ионных радиусов A-катионов, равными R_{Fe3+} = 0,63 Å, R_{Ga3+} = 0,61 Å и R_{Cu+} = 0,74 Å. Образование твердого раствора $Cu_{0,5}Fe_{0,5-x}Ga_xCr_2S_4$ сопровождается статистическим замещением в тетраэдрических узлах парамагнитных ионов Fe^{3+} на диамагнитные ионы Ga^{3+} при частичном сохранении структурного упорядочения. Одновременно, с ростом *x* в системе происходят концентрационные переходы типа “ферримагнетик–спиновое стекло” и “спиновое стекло–антиферромагнетик”. Исходные структуры $Cu_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2S_4$ и $Cu_{0.5}Ga_{0.5}Cr_2S_4$ состоят из бесконечных цепей CrS_6–октаэдров, вершины которых соединяются с вершинами тетраэдров FeS_4 (GaS_4) и CuS_4, чередующихся в правильном порядке [2].

Одним из крайних составов исследуемой системы является соединение $Cu_{0.5}Ga_{0.5}Cr_2S_4$, в котором реализуется геликоидальное антиферромагнитное упорядочение с температурой Нееля T_N = 31 K, не соразмерное по периоду величине элементарной ячейки кристалла[3]. Обнаружить или подтвердить методами рентгеновской дифракции наличие сверхструктуры в $Cu_{0.5}Ga_{0.5}Cr_2S_4$ не удается из-за малой разницы амплитуд рассеяния рентгеновских лучей упорядочивающимися A-ионами. Другому крайнему соединению $Cu_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2S_4$ свойственен коллинеарный ферримагнетизм как при комнатной, так и при гелиевой температурах с точкой Кюри T_C = 341-347 K [4-5]. Кроме того, при стехиометрическом составе тиохромит меди-железа $Fe_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2S_4$ обладает полупроводниковой проводимостью и, наряду с

материалами типа $(La,Ca)MnO_3$, обнаруживает эффект колоссального магнитосопротивления. Предполагается, что подобные магниторезистивные материалы с гигантским магнитосопртивлением позволят в будущем осуществить новый прорыв в магнитоэлектронике и информатике за счет считывания информации в магнитных средах с колоссальной плотностью магнитной записи.

Исходными веществами для получения твердых растворов $Cu_{0,5}Fe_{0,5-x}Ga_xCr_2S_4$ служили элементы: Ga-000 (99,999%), S (ос. ч.) с содержанием серы не менее 99,999%, карбонильное Fe (99,99%), порошкообразные Cu (99,99%) и Cr (99,8%) производства Koch Light. Синтез проводили методом твердофазных реакций в кварцевых ампулах, откачанных до 10^{-2} Па при температуре 900 С. По магнитометрическим данным (намагниченность, температура Кюри) и РФА в системе $Cu_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2S_4$ - $Cu_{0.5}Ga_{0.5}Cr_2S_4$ существует непрерывный ряд твердых растворов.

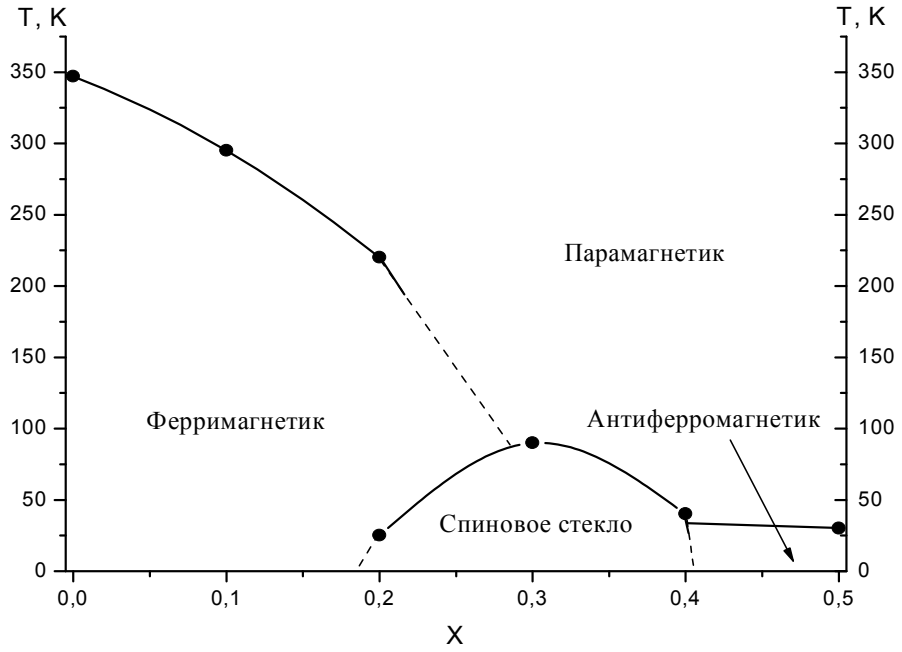
Исходя из параметра решетки, были рассчитаны межатомные расстояния и показано, что ионы в тетраэдрических узлах упорядочиваются по типу 1:1, при котором больший многогранник чередуется с меньшим в правильной последовательности. Согласно ионным радиусам, маленький тетраэдр занимает Fe (0.6 Å), большой тетраэдр — Cu (0.74 Å), а замещающий ион Ga (0.62 Å) занимает позиции недостающего железа.

Магнитные свойства синтезированных твердых растворов измеряли с помощью сквид-магнитометра MPMS 5P Quantum Design в МТЦ СО РАН в температурном интервале 5 – 300 К в слабом (50 Э) и сильном (40 кЭ) магнитных полях. Температурную зависимость намагниченности определяли двумя способами, различающимися друг от друга тем, что исследуемый образец охлаждается в нулевом и ненулевом магнитном поле. В первом случае – *ZFC* –охлаждение проводили до температуры жидкого гелия в отсутствие магнитного поля, а затем включали небольшое измерительное поле порядка 50 Э и медленно поднимали температуру, регистрируя значения намагниченности. Во втором случае – *FC* – методика измерений отличалась тем, что образец сразу начинали охлаждать в ненулевом измерительном магнитном поле при одновременном снятии показаний. Изотермы намагниченности измеряли вплоть до значений напряженности магнитного поля H = 40 кЭ. Температуру замораживания спинов находили по максимуму на температурной зависимости начальной намагниченности образцов, охлажденных в нулевом поле. Полученные магнитные данные приведены в таблице.

Состав, x(Ga)	Намагниченность σ_S, Гс см^3/моль, при 5 (50) К	Магнитный момент при 5 (50) К μ_S, μ_B/хим.ф.	Расчетный магнитный момент μ_S, μ_B/хим.ф.	Температура магнитного упорядочения T_C(T_f,T_N), К
0	18498 (18131)	3,31 (3,24)	3,50	$T_C \approx 347$
0,1	21870 (21124)	3,91 (3,78)	2,80	$T_C = 295$
0,2	18946 (18188)	3,39 (3,25)	2,10	$T_C = 220, T_f = 25$
0,3	(6284)	(1,12)	1,40	$T_f = 90$
0,4	1138 (883)	0,2 (0,15)	0,70	$T_f = 40$
0,5			0	$T_N = 30$

На основе экспериментальных результатов построена магнитная фазовая диаграмма твердых растворов $Cu_{0,5}Fe_{0,5-x}Ga_xCr_2S_4$. Наибольшую площадь на диаграмме занимают ферримагнитные составы на основе $Cu_{0,5}Fe_{0,5}Cr_2S_4$, в которых с понижением температуры

наблюдается возвратный переход в спин-стекольное состояние. Далее с возрастанием содержания галлия в твердых растворах происходят переходы из парамагнитной области в спин-стекольное и антиферромагнитное состояния.



Кроме этих температурно-зависимых переходов в $Cu_{0,5}Fe_{0,5-x}Ga_xCr_2S_4$ с ростом x имеют место концентрационные переходы: “ферримагнетик–парамагнетик” и “парамагнетик–антиферромагнетик”, а также переходы типа “ферримагнетик–спиновое стекло” в районе $x \approx 0,27$ и “спиновое стекло–антиферромагнетик” в районе $x \approx 0,4$. На магнитной фазовой диаграмме твердых растворов $Cu_{0,5}Fe_{0,5-x}Ga_xCr_2S_4$, таким образом, присутствуют четыре области: ферримагнитная, парамагнитная, антиферромагнитная и область спинового стекла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект № 12-03-00550), Фонда Президента Российской Федерации по поддержке ведущих научных школ (НШ-1670.2012.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-8437).

[1]Таланов В.М. Журн. структ.химии.1986, Т.31, №2, С.172
[2]Palmer H.M., Greaves CJ.Mater.Chem.1999, V.9, P.637.
[3]Pinch H.L., Woods M.J., Lopatin E. Mater. Res. Bull. 1970, V.5, P.425
[4]Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Кирдянкин Д.И. и др. Конден. среды и межфазные границы, 2011, Т.13, № 1, С.105.
[5]Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Кирдянкин Д.И. и др. Конден. среды и межфазные границы, 2011, Т.13, № 1, С.105.
[6]R.A.Sadykov, V.N.Zaritskii, J.Mezot, et al., Krystallografiya 40 (1), 28 (2001)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСЩЕПЛЕНИЯ ОСНОВНОГО ТЕРМА ^{5}D ИОНА Fe^{2+} В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ 2D СТРУКТУРАХ ГОФМАНОВСКОГО ТИПА $Fe(3\text{-}Fpy)_2[M^{II}(CN)_4]$

[1]Букин Г.В., [1]Левченко Г.Г., [2]Gaspar A.B., [2]Real J.A.

[1]Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Р. Люксембург 72, 83114 Донецк, Украина, e-mail: g-levch@ukr.net, bukinfti@rambler.ru
[2]Institut de Ciència Molecular (ICMol)/Departament de Química Inorgánica Universitat de València, Edifici d´Instituts de Paterna Apartat de Correus 22085, 46071 València, Spain, e-mail: jose.a.real@uv.es

В последние годы достигнут значительный прогресс в изучении явления спинового кроссовера (СК) в металлоорганических соединениях, благодаря чему это направление исследований стало достаточно заметным в области спинтроники. Изучение кооперативных свойств СК систем позволило выявить и оценить основные вклады в кооперативность структурных элементов металлоорганических соединений, что предоставляет возможность уже сейчас вести целенаправленный поиск химических структур с наперед заданными СК свойствами. Так были синтезированы железосодержащие координационные 2D полимеры с СК в области комнатных температур, которая является наиболее важной для практических целей. Несмотря на все результаты, достигнутые в изучении явления СК, до сих пор еще экспериментально не найден ряд определяющих СК параметров, среди которых одно из главных мест занимает параметр расщепления 3*d* уровней кристаллическим полем Δ.

Целью работы является проведение исследований кристаллического поля в группе изоструктурных координационных 2D полимеров $Fe(3\text{-}Fpy)_2[M^{II}(CN)_4]$ [1], (3-Fpy – фторпроизводная пиридина, M^{II} – связывающие металлы с незаполненной *d*-оболочкой Ni (FeNi), Pd (FePd), Pt(FePt)) и определение величины расщепления основного терма ^{5}D иона Fe^{2+}. Для этого сначала необходимо получить электронные спектры пропускания каждого СК соединения, а затем связать частоты переходов с величинами параметра расщепления кристаллическим полем Δ и параметром Ракá *B*, который в теории молекулярных орбиталей характеризует степень ковалентности комплексной связи. Использование диаграммы Танабе-Сугано, наглядно характеризующей электронное строение комплекса в ВС и НС состояниях и его зависимость от силы поля лигандов, позволит оценить значения Δ и *B*.

Кристаллическое поле в полимерах при ВС и НС состояниях мы ранее исследовали методом анализа поглощения света в ближнем ультрафиолетовом и видимом диапазон длин волн [2]. Однако интерпретация полученных спектров пропускания является достаточно сложной. Это связано с тем, что в указанную спектральную область попадают не только полосы поглощения, отвечающие за НС *d*-*d*-переходы на ионе железа $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ и $^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$, но и полосы поглощения, относящиеся к переходам на ионах M^{II}. Задача спектрального анализа становится еще более сложной, если учесть, что при низких температурах все наблюдаемые полосы поглощения сильно расщепляются. Поэтому исследование кристаллического поля в соединениях мы проводили методом анализа поглощения света в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн, где расположена полоса поглощения ВС *d*-*d*-перехода $^5T_2 \rightarrow {}^5E$.

Спектры соединений в ВС состоянии при атмосферном давлении и комнатной температуре регистрировали с помощью спектрографа PGS-2 (Carl Zeiss) в диапазоне длин волн пропускания инфракрасного светофильтра ИКС-1 (от 595 до 935 nm). Образцы для измерений изготавливали в виде тонкого прозрачного слоя микрокристаллов, расположенного между пластинами из бесцветного скотча. В качестве источника

непрерывного естественно поляризованного света использовали вольфрамовую лампу накаливания. Свет от лампы после прохождения через светофильтр ИКС-1, систему кварцевых конденсоров и исследуемый образец, фокусировали на входную щель спектрографа. Интенсивность излучения на выходной щели PGS-2 регистрировали фотоэлектронным умножителем ФЭУ-118. Градуировку спектра по длинам волн проводили по эталонным линиям неоновой лампы тлеющего разряда. Зависимости оптической плотности *D* от частоты ν рассчитывали по спектрам пропускания с учетом дисперсии световых лучей в воздухе. Результаты расчета показаны на рисунке.

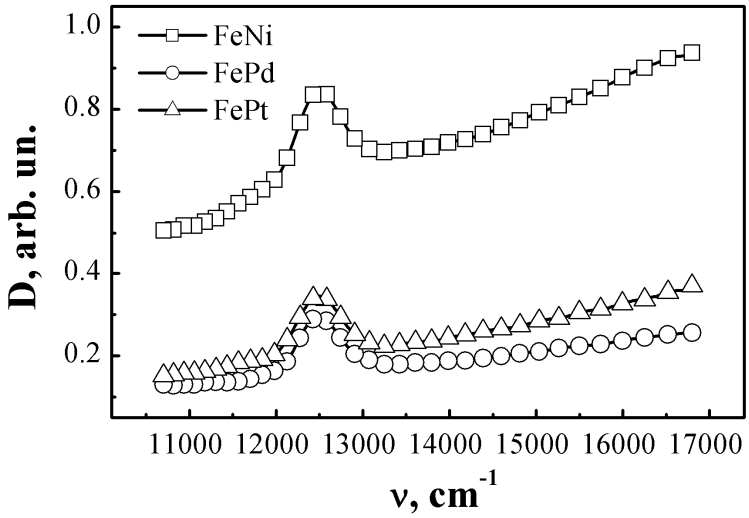


Рисунок – Спектральные зависимости оптической плотности $Fe(3\text{-}Fpy)_2[M^{II}(CN)_4]$ в ВС состоянии при атмосферном давлении и комнатной температуре

Параметр расщепления Δ определяли в результате спектрального анализа зависимостей D(ν). Для исследуемых соединений нами впервые определены экспериментальные значения Δ, $см^{-1}$: 12484 (FeNi), 12477 (FePd), 12489 (FePt). Видно, что для ВС состояния параметр расщепления имеет достаточно близкие числовые значения, и поэтому без знания величин Δ для НС состояния невозможно делать какие-либо выводы о связи между силой кристаллического поля и такими ключевыми характеристиками температурно-индуцированного СК, как температура перехода и ширина гистерезиса. Но также видно и то, что химическая связь в FeNi и FePt практически одинакова и по величине больше, чем в FePd. При этом необходимо отметить корреляцию значений параметра расщепления Δ с величиной параметра упругого взаимодействия Г между комплексами и разницей упругой энергии Δ_{elast} в ВС и НС состояниях в области спинового перехода, рассчитанных в рамках модели регулярных растворов. Так для FeNi и FePt величины этих параметров практически попарно совпадают и на 100 $см^{-1}$ меньше величин, полученных для FePd. Этот факт может свидетельствовать о существовании взаимосвязи между механизмом кооперативных явлений, определяющимся полем упругих напряжений среды, и химической связью лигандов с комплексообразующим ионом двухвалентного железа.

[1] V. Martínez, A.B. Gaspar, M.C. Munoz, G.V. Bukin, G.G. Levchenko, J.A. Real, Chem. Eur. J. **15**, 10960 (2009).

[2] G.G. Levchenko, G.V. Bukin, S.A. Terekhov, A.B. Gaspar, V. Martínez, M.C. Munoz, J.A. Real, J. Phys. Chem. B **115**, 8176 (2011).

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ СЛОИСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ / НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАГНЕТИКОВ

[1]Бережная Л.В., [1]Коссе А.И., [1]Телегин А.В., [2]Краснякова Т.В., [1,2]Жихарев И.В.

[1]Донецкий Физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
83114, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 72, e-mail: l-berezhnaya@ukr.net
[2]Луганский национальный университет им. Тараса Шевченко
91011, г. Луганск, ул. Оборонная, 2, Украина

Среди низкоразмерных магнетиков перспективными материалами являются мультислоистые структуры с одиночными ферромагнитными слоями и обменным взаимодействием между слоями. Эти материалы позволяют получать высокотемпературное магнитное упорядочение с контролируемой температурой упорядочения и магнитной анизотропией.

Другим путем получения низкоразмерных магнетиков является создание молекулярных или молекулярно-подобных магнитных материалов типа мультислоистых с нанометрической толщиной слоев . В этом случае можно синтезировать материалы со слоями, содержащими магнитные ионы, и межслоевым пространством, содержащим органические радикалы. В зависимости от расстояния между слоями можно получить обменное взаимодействие или чисто дипольное взаимодействие между слоями. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния давления до 10 кбар на магнитные свойства слоистого магнетика $Cu_2(OH)_3(C_{10}H_{21}CO_2)mH_2O$ и проанализировано влияние кристаллической симметрии и связей в слоях и между ними на характер магнитного упорядочения в слоистых соединениях.

Результаты измерений в виде температурной зависимости произведения намагниченности и температуры (MT) при фиксированных давлениях приведены на рис. 1.

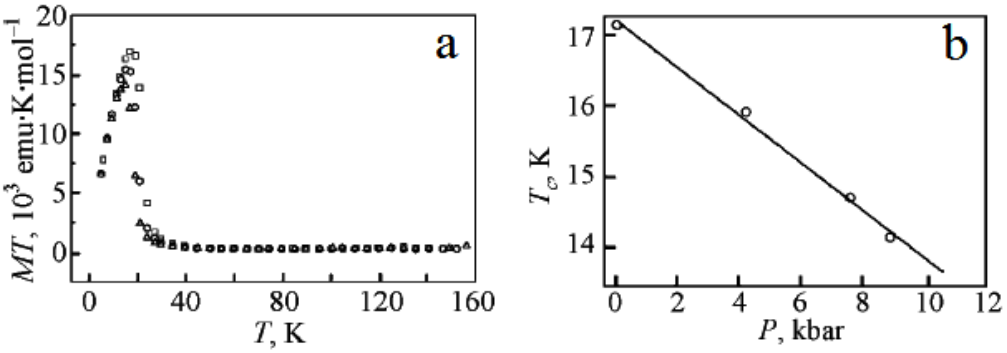


Рисунок 1 – Температурная зависимость MT для β-$Cu_2(OH)_3(C_{10}H_{21}CO_2)mH_2O$ во внешнем поле H = 500 Oe при различных фиксированных давлениях P, kbar: □ − 0, ○ − 5, Δ − 10 (a) и зависимости температуры упорядочения от давления для β-$Cu_2(OH)_3(C_{10}H_{21}CO_2)mH_2O$ (b)

При температурах ниже 20 К (рис. 1a) максимум MT указывает на *3d* - ферромагнитное упорядочение. Температура ферромагнитного упорядочения, определяемая как температура максимума MT, понижается с возрастанием давления. Из (рис. 1b) хорошо видна линейная зависимость температуры перехода от давления. Для выяснения роли взаимодействий внутри и между магнитными слоями проведен анализ магнитной восприимчивости в парамагнитном температурном интервале. Анализ был проведен с использованием

моделей Гейзенберга и Изинга. Также из температурной зависимости обратной восприимчивости были определены парамагнитные температуры Кюри для всех давлений.

Результаты расчетов *g*-факторов, параметров внутрислоевого обмена *J*, параметров межслоевого взаимодействия J_{int} и значений парамагнитной температуры Кюри θ представлены в таблице.

Таблица – Значения параметров *Tc*, *g*, *J* и J_{int} для гейзенберговского и изинговского обмена внутри слоя, а также парамагнитной температуры Кюри θ для β - $Cu_2(OH)_3(C_{10}H_{21}CO_2)mH_2O$

P, kbar	T_C , K	Параметры для моделей						θ , K
		Гейзенберга			Изинга			
		g	*J* , K	J_{int} , K	*g*	*J* , K	J_{int} , K	
0	17.5	1.9	26.0	1.0	2.0	20.0	0.36	20.9
5	16.0	2.0	23.6	1.0	2.1	17.6	0.5	19.6
10	14.3	1.9	22.2	1.0	2.1	16.4	0.5	18.2

Примечание. Параметры получены подгонкой экспериментальных данных по магнитной восприимчивости с использованием высокотемпературного разложения и выражения

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - \frac{2zJ_{\text{int}}}{N_A^2 g^2 \mu_b^2}\chi_0},$$

где χ_0 - χ_{0H} или χ_{0I} для гейзенберговской и изинговской моделей соответственно; z – число ближайших соседей; J_{int} – межслоевое взаимодействие.

Из анализа полученных параметров делается заключение, что изинговская модель дает более близкое значение внутрислоевых взаимодействий к параметру обмена и, что в обоих случаях зависимость T_c от давления обусловлена изменением внутрислоевых взаимодействий.

Наблюдаемое уменьшение температуры перехода под давлением не является общей закономерностью. Под давлением расстояния между магнитными ионами уменьшаются, и можно ожидать возрастания температуры перехода. Как видно из таблици уменьшение температуры перехода сопровождается уменьшением внутрислоевых взаимодействий. Такое возможно либо за счет изменения углов обмена, либо за счет конкуренции взаимодействий разных знаков внутри слоя. Весьма вероятно, что уменьшение взаимодействий под давлением вызвано изменением углов обмена, но для подтверждения этого требуются дополнительные рентгеноструктурные исследования

Общий вывод при изучении влияния давления на магнитные свойства β - $Cu_2(OH)_3(C_nH_{2n+1}CO_{2m})H_2O$ состоит в том, что температура перехода уменьшается под давлением, и это уменьшение обусловлено уменьшением внутрислоевых взаимодействий. В то же время небольшие изменения пространства между слоями существенно не влияют на взаимодействия между слоями. Взаимодействия между слоями имеют дипольный характер.

Для получения высокотемпературных ферромагнитно - упорядоченных систем достаточно образовать слоистую структуру с большими, желательно анизотропными, взаимодействиями внутри слоев. При этом можно иметь слабые взаимодействия между слоями.

THE CORRELATION BETWEEN THE MICROSTRUCTURE AND MAGNETORESISTIVE PROPERTIES OF $(La_{0.65}Sr_{0.35})_{0.8}Mn_{1.2}O_{3\pm\Delta}$ CERAMICS SINTERED AT 800-1500 °C

Akimov G.Ya., Novokhatska A., Prylypko S., Revenko Yu.F., Burkhovetsky V.

Donetsk Institute of Physics and Engineering named after A.A. Galkin of NASU,
R. Luxemburg St. 72, Donetsk 83114, Ukraine

The great interest to the study of the hole-doped lanthanum manganite La-A-Mn-O (A = Sr, Ca, Ba) is associated primarily with the observed colossal magnetoresistance (CMR) effect in them at the room temperature that gives them a high potential for device applications. Recently, the ceramic manganites have been studied intensively due to discovery of two CMR effects in them [1]. In addition to the intrinsic CMR effect near the Curie temperature (T_C) caused by of double-exchange mechanism, ceramic samples display an extrinsic tunnel-type MR effect due to the presence of grain boundaries which observed over a wide temperature range below the T_C. Furthermore, for ceramics a large CMR is observed at small applied magnetic fields (0.1-1 T) whereas for single crystals high fields (1-20 T) are required. CMR may controlled by changing of ceramic microstructure [2]. Since it is the microstructure of ceramics (grain size, density, etc.) which usually depends on parameters such as sintering temperature and new dopants, strongly influences its properties. Therefore, the study of the microstructure and its influence on the properties of manganite ceramics is very relevant for future applications.

This work presents the results of study of the effect of superstoichiometric manganese and sintering temperature from 800 to 1500 °C on the microstructure and magnetoresistive properties of lanthanum-manganite ceramics of composition $(La_{0.65}Sr_{0.35})_{0.8}Mn_{1.2}O_{3\pm\Delta}$ (LSMO).

The ceramic samples were prepared from LSMO nanocrystalline manganite powder with the mean particle size 30 nm produced by co-precipitation method from nitrate solutions and calcination at 600 °C. For accelerated processes at solid phase synthesis the method of related cold isostatic pressing by presser 1 GPa was used [3]. X-ray diffraction investigations showed that final powder have a single phase perovskite-like structure. For obtaining ceramics the powder compacted in pellets were sintered in special regime at 800, 900, 1000, 1200, 1300, 1400 °C for 3 hours and 1500 °C for 2 hours in air. The microstructure, grain size and element analysis of ceramic samples were investigated using a scanning electron microscope (SEM) JEOL JSM-6490LV. The temperature dependence of ac magnetic susceptibility was measured on frequency 600 Hz in variable magnetic field 0.1 Oe. The magnetoresistance was measured by using standard four probe method in applied magnetic fields H=0 and 5 kOe in temperature range of 80-400 K.

Results of the study of ceramic microstructure with the superstoichiometric manganese sintered at different temperatures are presented on Figure 1. As seen on Fig.1 a-b, the increase of sintering temperature to 1000 °C results in a slight grain growth. At the further increase of sintering temperature the considerable nonuniform growth of grains is observed (see Fig.1 c).

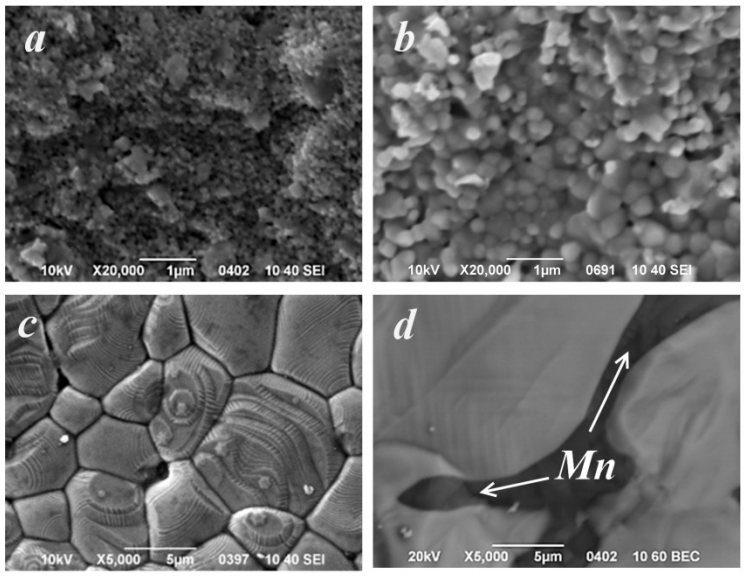


Figure 1. SEM images of microstructure of LSMO ceramics after sintering at 800 (a), 1000 (b), 1300 (c) and 1500 °C (d).

In Figure 2 shown that the sintering in temperature range from 800 to 1400 °C has resulted in a densification of material to 5.5 g/cm^3 and an increase of average grain size from 0.08 to 6 μm. However, the sintering at 1500 °C led to sharp growth of grain size up one of magnitude and small decrease of density. Furthermore, according to the results of SEM element analysis, a release of excess manganese on the grain boundary is observed (see Fig.1 d), which is accompanied by a decrease of its fraction in the grain. Such change of microstructure at high sintering temperature is due to probably melting some component of material (in this case superstoichiometric manganese) and appearance of liquid phase which substantially influences on process of sintering and forming the microstructure [2].

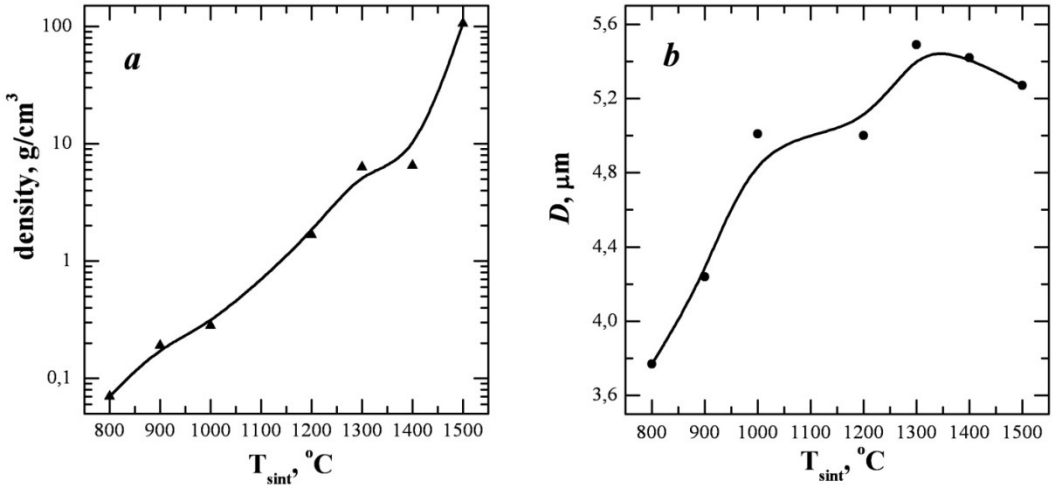


Figure 2. Density (a) and average grain size *D* (b) of ceramic samples via sintering temperature.

This evolution of the microstructure of ceramics with the increase of sintering temperature is reflected on its properties too. Figure 3 shows experimental curves of temperature dependences of

the ac magnetic susceptibility and the magnetoresistive effect. With increasing of sintering temperature up to 1400 °C (Fig. 3 a) the ferromagnetic phase increases, sharp para-ferromagnetic phase transitions are observed indicating the increase of magnetic homogeneity with growth of grain. A similar pattern can be observed on magnetoresistance (Fig. 3 b). The increase of sintering temperature up to 1400 °C led to the decrease of share of extrinsic CMR and the increase of intrinsic CMR to 4%. However, after sintering at 1500 °C the picture has changed dramatically. The fraction of ferromagnetic phase has halved, the phase transition has been blurred and T_C has lowered down 40 K, in addition, the peak of CMR has doubled and its temperature has decreased by 50 K but the under peak region has broadened along temperature. This fact shows the magnetic inhomogeneity and phase composition change of the grain. Such behavior is probably due to the leaving of certain amount of excess manganese and strontium on the grain boundary, making it possible uneven distribution of them in different parts of the grain [3].

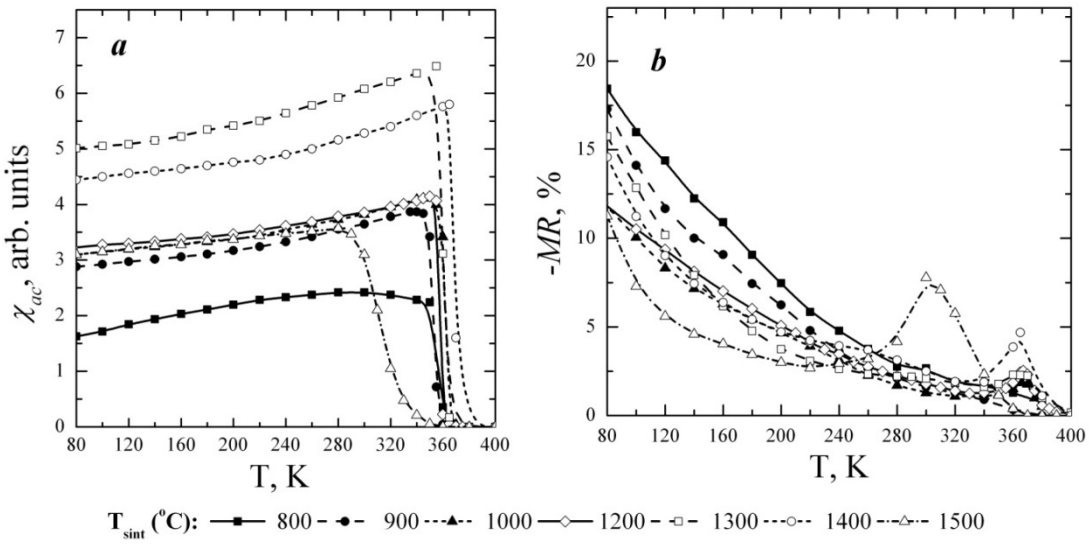


Figure 3. The temperature dependences of ac magnetic susceptibility (a) and magnetoresistance (b).

In summary, the superctoichiometric manganese substantially has an influence on microstructure and properties of manganite ceramics $(La_{0.65}Sr_{0.35})_{0.8}Mn_{1.2}O_{3\pm\Delta}$ at sintering in temperature range 800-1500 °C. With increase sintering temperature to 1500 °C the intensive growth of grain size more 100 μm and leaving of excess manganese on the grain boundary is happened due to an appearance of liquid phase at sintering and perhaps uneven distribution of strontium and excess manganese into grain. This changes of ceramic microstructure resulted in the magnetic phase inhomogeneity, decrease of T_C and increase of CMR peak to 7.8%.

[1] L. E. Hueso, J. Rivas, F. Rivadulla and M. A. López-Quintela, J. Appl. Phys. **86**, 3881 (1999)

[2] M.N. Rahaman, Ceramic processing and sintering. Second edition, Marcel Dekker, Inc. New York (2003), p.875.

[3] S. Yu. Prilipko, G. Ya. Akimov, Yu. F. Revenko, V.N. Varyukhin, and A. A. Novokhatskaya, Low Temp. Phys. **36**, 357 (2010)

[4] R. Bindu, S. Singh, N. Singh, R. Ranjan, K. Maiti, A. H. Hill and S. R. Barman, Phys. Rev. B **86**, 140104(R) (2012)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $(FeSe)_{0.96}(GeTe)_{0.04}$

[1]Асадов М.М., [2]Демиденко О.Ф., [2]Галяс А.И., [2]Маковецкий Г.И., [1]Мамедов Ф.М., [2]Янушкевич К.И., [3]Федотова Ж.А., [3]Байев В.Г.

[1]Институт химических проблем Национальной Академии наук Азербайджана, Баку
[2]ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск
[3]Национальный научно-образовательный центр физики элементарных частиц и высоких энергий Белорусского Государственного университета
e-mail: mirasadov@gmail.com; kazimir@ifttp.bas-net.by

Задача получения и изучения особенностей кристаллического упорядочения составов на основе халькогенидов железа, их электрических и магнитных свойств, несомненно, актуальна[1]. К настоящему времени установлено, что высокая чувствительность физико-химических свойств составов $FeSe_{1-x}$к изменению величины *x* обусловлена метастабильным состоянием их структурно-кристаллического упорядочения. Поэтому, важно решение задачи стабилизации кристаллической структуры селенида железа, близкого к соотношению 50 ат.%Fe+50 ат.% Se, для интервала температур вблизи комнатных.

При выполнении настоящего исследования осуществлена стабилизация кристаллической структуры моноселенида железа путем получения твердых растворов замещения $(FeSe)_{1-x}(GeTe)_x$ [2]. Соединение GeTe, как известно, имеет две полиморфные модификации: высокотемпературную кубическую типа NaCl (β) и низкотемпературную ромбоэдрическую типа α-As (α). Температура фазового перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ ($T_{ф.п.}$) равна 700 К.

Цель работы: изучение кристаллической структуры и магнитных свойств твердого раствора халькогенида сложного состава $(FeSe)_{0.96}(GeTe)_{0.04}$.

Рентгенографические исследования образцов системы FeSe–GeTe проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием CuK_α-излучения. Температуры солидуса и ликвидуса образцов определяли по данным дифференциально-термического анализа. Эталоном служил прокаленный оксид алюминия. Скорость нагревания составляла 5–10 К/мин. Из предварительно синтезированных бинарных соединений FeSe и GeTe прямым сплавлением компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах, взятых в стехиометрических соотношениях, получали сплавы на основе FeSe системы FeSe – GeTe. На основе компонентов обнаружены образования ограниченных областей твердых растворов. Области твердых растворов уточнены измерением микротвердости образцов. Микротвердость измерена на ПМТ-3 с нагрузкой 100 г. Гомогенизирующий изотермический отжиг серии образцов $(FeSe)_{1-x}(GeTe)_x$ проводился при двух температурах 570 и 708 К в течение 200 ч.

Установлено, что область твердых растворов на основе FeSe простирается на 10 мол.%GeTe при температуре эвтектики 708 К. А протяженность области твердых растворов при 570 К не превышает 5 мол. % GeTe. Введение GeTe в FeSe при образовании твердых растворов на основе FeSe приводит к стабилизации свойств образцов. Указанный способ получения образцов $(FeSe)_{1-x}(GeTe)_x$ позволяет стабилизировать и широко варьировать их физические свойства в т.ч. магнитные характеристики.Ниже приведены результаты исследования особенностей кристаллической структуры и магнитных свойств синтезированного поликристаллического образца состава $(FeSe)_{0.96}(GeTe)_{0.04}$ из указанной выше области твердых растворов системы FeSe – GeTe.

Для сохранения гексагональной фазы образца $(FeSe)_{0.96}(GeTe)_{0.04}$ проводился отжиг в

течение 10 часов в вакууме при температуре 1000 К с последующей закалкой. Плотность синтезированного состава определена методом гидростатического взвешивания с точностью ±0.01 г/см^3. Рентгенофазовый анализ выполнен в CuK_α–излучении при ~300 К в режиме съемки по точкам. Время набора информации в точке $\Delta\tau$ = 3–5 с, шаг сканирования по углу $\Delta 2\theta$ = 0.01–0.03°. Температурные зависимости удельной намагниченности в интервале температур 80–900 К получены пондеромоторным методом. Точность измерения удельной намагниченности этим методом $\Delta\sigma$ = ±0.005 А·м^2·кг$^{-1}$. Петли магнитного гистерезиса исследованы вибрационным методом на установке *Cryogenic* в магнитных полях ±14 Т при температурах 5, 70 и 300 К. Этим же методом изучены температурные зависимости удельной намагниченности в интервале температур 5–300 К. Локальные конфигурации атомов железа в образце $(FeSe)_{0.96}(GeTe)_{0.04}$исследовались методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{57}Fe.Измерения проводились с использованием источника ^{57}Co/Rh (40 mCi) в геометрии на просвет при комнатной температуре. Аппроксимация спектров проводилась с учетом Гауссова распределения сверхтонких магнитных полей на ядрах ($H_{эфф}$) и квадрупольных расщеплений (ΔE_Q). Значения изомерных сдвигов (δ) приведены относительно чистого железа α-Fe. Используемая для интерпретации спектров ширина лоренцевой линии была фиксированной (0.28 мм/с).

Плотность исследуемого образца $(FeSe)_{0.96}(GeTe)_{0.04}$, определенная при комнатной температуре методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде (CCl_4), имеет величину d_x= 6.63 г/см^3. Сопоставляя полученный результат нашего эксперимента с результатами авторов, изучающих селениды железа, можно видеть, что плотность $(FeSe)_{0.96}(GeTe)_{0.04}$ достаточно велика и сопоставима с плотностью минерала *achavalite* – FeSec гексагональной плотноупакованной структурой $B8_1$ пространственной группы $P6_3/mmc$. В зависимости от состава FeSe могут обладать тетрагональной, гексагональной либо моноклинной структурой. Особенности кристаллического упорядочения в FeSe естественным образом отображаются на величине плотности различных фаз на основе FeSe.

Рентгенографический анализ показал, что, как и моноселенид железа при комнатных температурах, полученный без закалки, состав $(FeSe)_{0.96}(GeTe)_{0.04}$, обладает гексагональной структурой пространственной группы $P6_3/mmc$, сосуществующей с деформированной тетрагональной структурой пространственной группы $P4/nmm$. В Cu K_α – излучении в диапазоне углов $10° \leq 2\theta \leq 90°$, кроме рефлексов гексагональной фазы типа $B8_1$, наблюдаются рефлексы тетрагональной фазы FeSe. Наличие гексагональной фазы $B8_1$ приводит к перераспределению интенсивности рефлексов тетрагональной фазы на малых 2θ углах. В диапазоне $25° < 2\theta < 60°$ обнаружен рефлекс (203) моноклинной фазы.На рентгенограмма $(FeSe)_{0.96}(GeTe)_{0.04}$ установлено также присутствие небольшого количества моноклинной фазы C2/m и, соответственно, её вклад в интегральную интенсивность рефлексов от пространственных групп $P4/nmm$ и $P6_3/mmc$.

Отжиг в течение 10 ч при 1000 К и закалка приводят к стабилизации гексагональной структуры в составе $(FeSe)_{0.96}(GeTe)_{0.04}$. Расшифровка рентгеновского спектра показала на преимущественное содержание фазы с упорядочением в пространственной группе $P6_3/mmc$ и небольшое количество (~15–20%) присутствие гексагональной фазы с кристаллическим упорядочением в пространственной группе $P4/nmm$. Результаты измерения плотности образца $(FeSe)_{0.96}(GeTe)_{0.04}$находятся в хорошей корреляции с результатами рентгеноструктурных исследований настоящей работы. Значение величины плотности $(FeSe)_{0.96}(GeTe)_{0.04}$ характерно для селенидов железа с гексагональным кристаллическим упорядочением.

На рис. 1 представлены температурные зависимости удельной намагниченности образца $(FeSe)_{0.96}(GeTe)_{0.04}$, полученные в магнитном поле напряженностью H = 0.86 Т.

Зависимости $\sigma = f(T)$ образцов демонстрируют перераспределение величины удельной намагниченности в двух температурных областях $77 \le T \le 450$ К и $450 \le T \le 850$ К.

Проявление аномалий в образце $(FeSe)_{0.96}(GeTe)_{0.04}$ при 450 и 850 К, вероятнее всего, связано с тем, что в магнитной матрице селенида железа присутствуют два типа обменного взаимодействия. Во-первых, возможно взаимодействие между катионами в «октапорах» через анион селена. Температура его разрушения ~ 450 К. При этом расстояние между ближайшими катионами в «октапорах» гексагональной плотноупакованной никельарсенидной структуры равно половине трансляции вдоль оси c ($r_0 = c/2$). Во-вторых, обменное взаимодействие между катионами Fe может быть в «тетрапорах». Расстояние между катионами в «тетрапорах»определяется соотношением $r_{0\text{-}t} = 1/4[16/3 \times (a^2) + c^2]^{1/2}$, где a и c – параметры элементарной ячейки. Для такой магнитной подрешетки обмен между катионами прямой. Поэтому имеет место ферромагнитное упорядочение магнитных моментов в соответствии с Гейзенберговским взаимодействием. В итоге, более высокая температура разрушения этого магнитного упорядочения: $T_C \sim 850$ К. Сравнение показывает, что значение T_C у образца $(FeSe)_{0.96}(GeTe)_{0.04}$ меньше, чем у моноселенида марганца ($T_C = 920$ К).

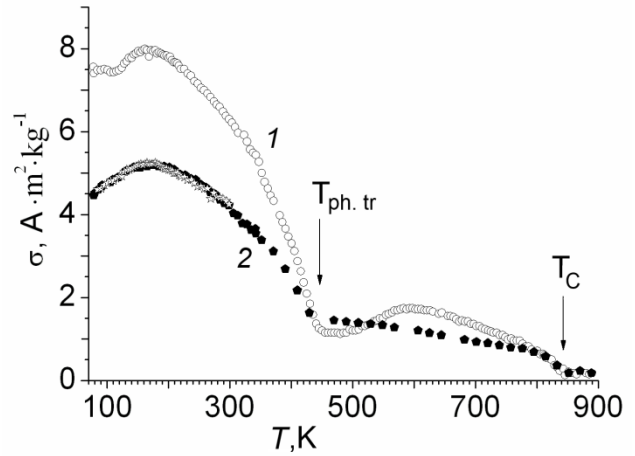


Рис. 1. Температурные зависмости $\sigma = f(T)$ $(FeSe)_{0.96}(GeTe)_{0.04}$.*1* –нагрев,*2* –охлажд.

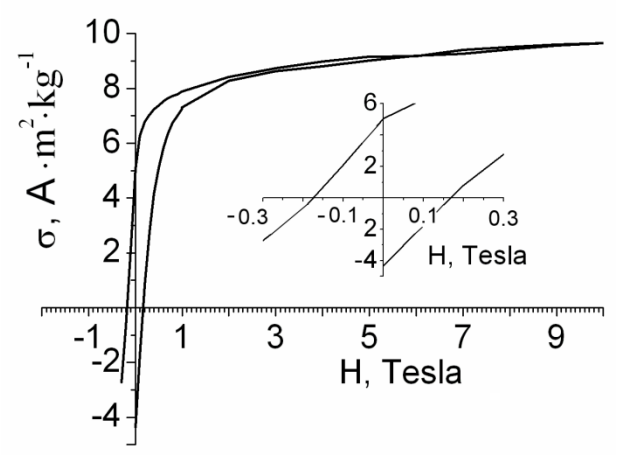


Рис. 2. Полевые зависимости $\sigma = f(H)$$(FeSe)_{0.96}(GeTe)_{0.04}$при 70 К.

Петли магнитного гистерезиса $\sigma = f(H)$образца состава $(FeSe)_{0.96}(GeTe)_{0.04}$ получены при температурах 5, 70 и 300 К. Фрагменты зависимости удельной намагниченности от напряженности магнитного поля $\sigma = f(H)$ при температуре 70 К представлены на рис. 2. Из зависимостей $\sigma = f(H)$ следует: при 70 К образец не достигает магнитного насыщения в полях напряженностью выше 2.0 Т; остаточная удельная намагниченность имеет величину $\sigma_0 \approx 4.5$ $А \cdot м^2 \cdot кг^{-1}$; коэрцитивная сила $F_C \approx 0.17$ Т.

Мессбауэровский спектр образца $(FeSe)_{0.96}(GeTe)_{0.04}$ представляет собой суперпозицию двух секстетов и трех дублетов. Характерные для соединения FeSe дублеты D1 и D2 соответствуют ионам $Fe^{3+}{}_t$ в искаженном тетраэдрическом окружении и $Fe^{3+}{}_o$ в искаженном октаэдрическом окружении, соответственно.

[1] К.И. Янушкевич Твердые растворы монохалькогенидов 3*d*-металлов. Минск: Вараксин А.Н. 2009. 256 с.

[2] М.А.Алиджанов, М.М.Асадов, Ф.М.Мамедов и др. Неорган. материалы. Т. 35. № 7. С.803–804 (1999).

Секция В:
Сверхпроводники и металлы в особых условиях

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА Pb – ПОРИСТОЕ СТЕКЛО

Кумзеров Ю.А., Михайлин Н.Ю.,
Парфеньев Р.В., Фокин А.В., Черняев А.В., Шамшур Д.В.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021,
г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26, e-mail: a.chernyaev@mail.ioffe.ru

Фундаментальной проблемой физики сверхпроводников является изучение механизма сверхпроводящего состояния низкоразмерных систем. При этом исключительно важно получение информации об изменении параметров сверхпроводящего (СП) перехода при уменьшении размеров СП материала. Для наночастиц In, Sn, Hg с характерным размером d наблюдаемая критическая температура T_c СП перехода больше T_c массивного материала [1, 2] и в широком диапазоне d (вплоть до 4 nm) может быть описана обратнопропорциональной эмпирической зависимостью, которая близка к теоретической кривой Мак-Миллана [3].

В то же время о зависимости $T_c(d)$ в наноразмерном Pb экспериментальных данных мало и они противоречивы; в литературе встречаются сообщения о T_c как большей, так и меньшей T_c массивного материала [1]. Настоящая работа была выполнена с целью изучения сверхпроводящих свойств нанокомпозита свинец – пористое стекло.

Пористое стекло представляет собой непроводящий материал, в котором поры, расположенные неупорядоченно, пересекаются между собой. Для получения композитного материала металл вводился в поры из расплава под давлением. В наших образцах характерный размер d наночастиц Pb (соответствующий характерному размеру пор) составил приблизительно 6 nm (определялся по величине давления, при котором возникает проводимость при введении металла в матрицу).

В эксперименте изучались электропроводность трехмерной неупорядоченной решетки наночастиц Pb в диапазоне температур 300 – 4.2 K и магнитных полей до 10 kOe. Кроме того, проводились измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) при токе до 100 mA. Размеры образца составляли приблизительно (7.5x3.4x1.5) mm^3. Экспериментальные результаты показаны на рис. 1 - 5.

На рис. 1 представлена температурная зависимость сопротивления образца нанокомпозита Pb - пористое стекло. Видно, что измеренная критическая температура СП перехода (7.25 K, определена по уровню сопротивления $R=0.5\ R_N$) незначительно превышает T_c для объемного Pb (7.196 K) [4].

На рис. 2 представлены зависимости сопротивления нанокомпозита Pb - пористое стекло от магнитного поля при различных температурах. Наблюдаемые величины критических магнитных полей $H_c(T)$ существенно превышают $H_c(T)$ для объемного материала ($H_c^{bulk}(0) = 803\ Oe$) [4]. На рис. 3 представлена зависимость критического магнитного поля от температуры. По формуле $H_C(0) = 0.69 \cdot \left|\frac{\partial H_{C2}}{\partial T}\right|_{T \to T_C} \cdot T_C$ сделана оценка критического магнитного поля при 0 K: $H_c(0)$ = 63 kOe. На основе полученных данных построена зависимость в соответствии с известным выражением $H_c(T) = H_c(0) \cdot (1 - (T/T_c)^2)$, которая показана на рис. 3 пунктирной линией.

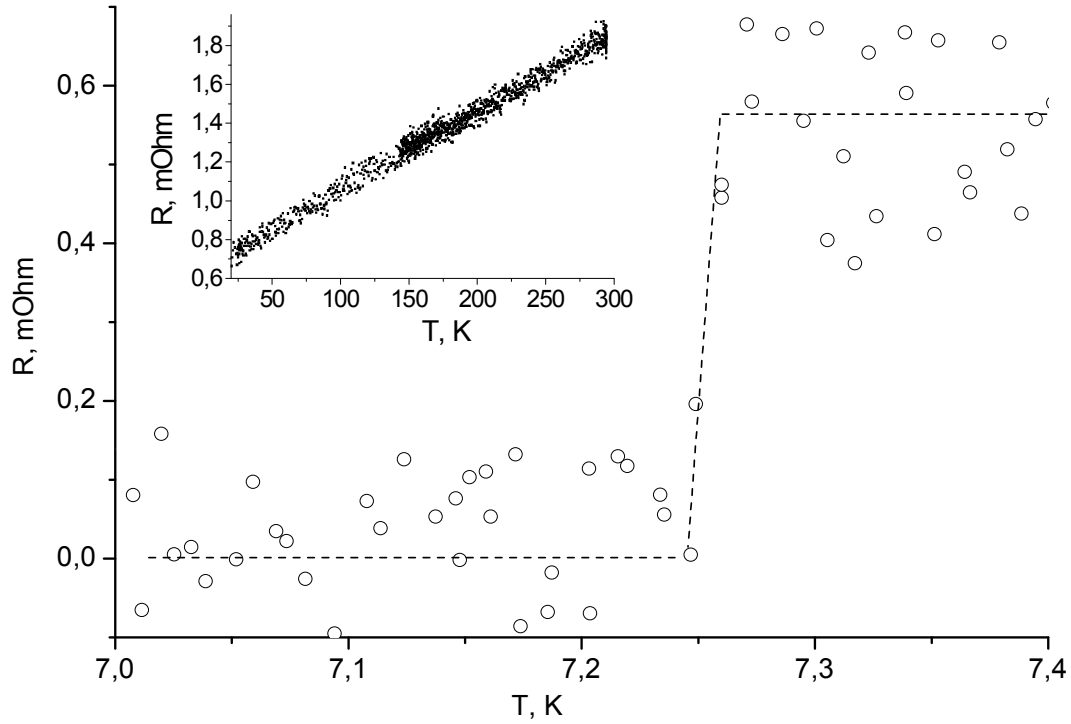


Рис.1 - Температурная зависимость сопротивления образца нанокомпозита Pb -пористое стекло в области СП перехода (пунктир - аппроксимация экспериментальных данных). На вставке показана зависимость для температур от 300К до 20К.

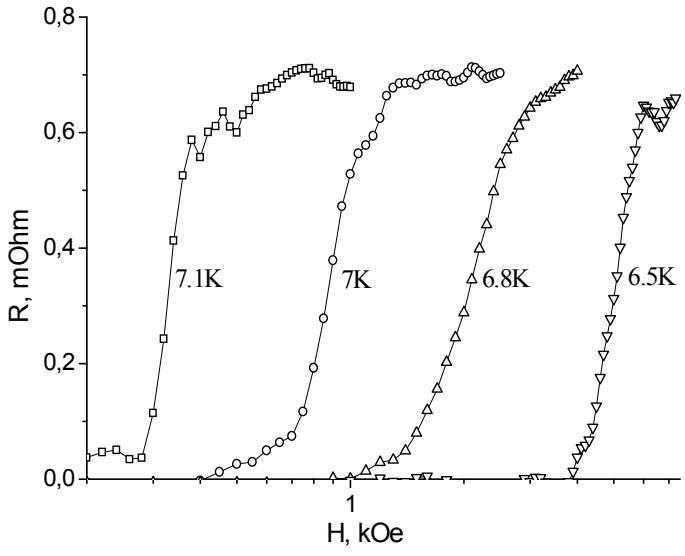


Рис.2 - магнитополевые зависимости сопротивления образца при различных температурах (указаны около соответствующих кривых).

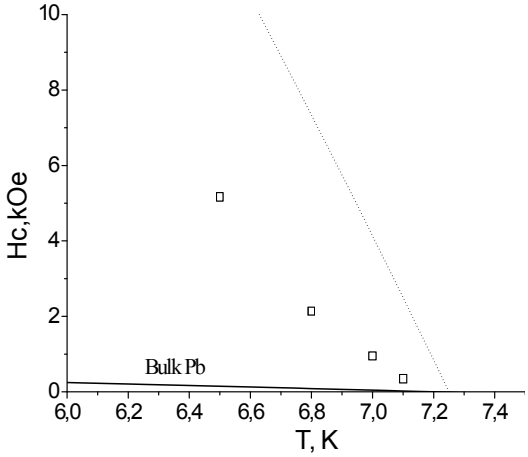


Рис.3 - Зависимость критического магнитного поля от температуры. Пунктирной кривой показана зависимость, сплошной – зависимость для массивного материала.

На рис. 4 представлены ВАХ нанокомпозита Pb - пористое стекло, снятые в различных магнитных полях при постоянной температуре 7.10 K. В данном эксперименте использовалась линейная развертка по току с частотой около 0.01 Hz, причем максимальный ток составлял либо 10 mA (показано на вставке к рис. 4), либо 100 mA в зависимости от величин приложенного магнитного поля. Виден четкий переход от СП состояния к нормальному при увеличении тока через образец. Данные, полученные при различных магнитных полях, позволили нам построить зависимость критического тока от магнитного поля при температуре 7.10 K (рис. 5).

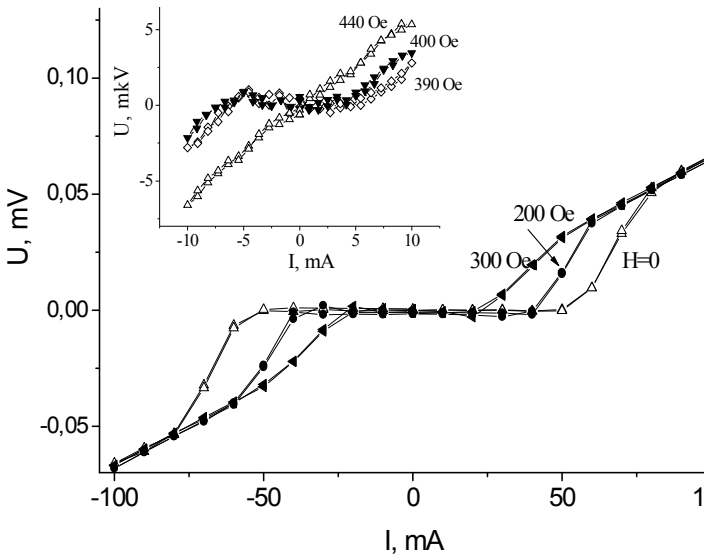


Рис.4 - ВАХ образца при температуре 7.1 K при различных магнитных полях (значения указаны около соответствующих кривых) На вставке показаны ВАХ при меньших токах и больших магнитных полях.

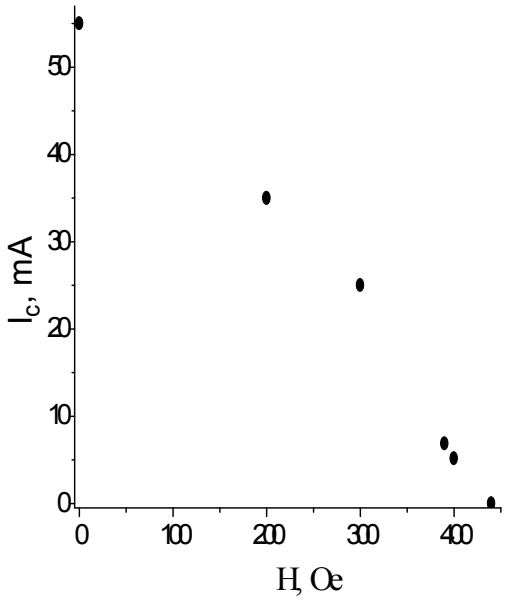


Рис.5 - Зависимость критического тока в образце от магнитного поля, T = 7.10 K.

Таким образом, в настоящей работе проведено изучение СП свойств трехмерной неупорядоченной решетки наночастиц Pb, расположенных во взаимопересекающихся каналах пористого стекла. Показано, что при характерных размерах около 6 nm критическая температура незначительно отличается от T_c. Напротив, критические магнитные поля значительно выше $H_c(T)$ объемного материала: почти на два порядка при T=0 и в 20 – 30 раз при T= 6.5 – 7.1 K.

Работа поддержана грантами РФФИ № 13-02-00556а и Президиума РАН.

[1]Yu.A. Kumzerov, S. Vakrushev. Nanostructures within porous materials, In “Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology”, American Scientific Publishers, ed. by H.S. Nalwa (2004), Vol.VII, p. 811.
[2]Шамшур Д.В., Черняев А.В., Фокин А.В., Романов С.Г. ФТТ. 47, 1927 (2005).
[3]W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
[4]В.В. Шмидт. Введение в физику сверхпроводников. М. Наука. 1982.
[5]Гинзбург В.Л., *ЖЭТФ*, 34, 113 (1958).

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВАХ КВАЗИОДНОМЕРНЫХ Pb НИТЕЙ В АСБЕСТЕ

Кумзеров Ю.А., Парфеньев Р.В., Фокин А.В., Черняев А.В., Шамшур Д.В., Калмыков А.Е., Сорокин Л.М., Михайлин Н.Ю.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26, e-mail: a.chernyaev@mail.ioffe.ru

Изучение размерных эффектов в сверхпроводниках представляет фундаментальный и практический интерес в силу возможности управления параметрами сверхпроводящего перехода. Использование хризотилового асбеста позволяет создавать нанокомпозиты, подходящие для изучения поведения квазиодномерных систем. Хризотиловый асбест представляет собой плотную упаковку прямых полых параллельных ультратонких диэлектрических нанотрубок с внешним диаметром 20-30 nm и внутренним до 2 nm. В данной работе изучались электрические (в основном, сверхпроводящие) свойства Pb, введенного в матрицу из пучков нитей природного хризотилового асбеста.

Для получения композитного материала металл вводился в поры асбеста из расплава под давлением. Длина образца составляла около 1 cm, площадь поперечного сечения около 1 mm^2. Таким образом, в образце содержалось $\approx 10^9$ нанонитей Pb.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) внешний диаметр асбеста, применявшегося в настоящей работе, составлял около 30 nm, внутренний диаметр $d \approx 10$ nm (рис.1). Данные ПЭМ свидетельствуют о наличии нанотрубок, целиком заполненных металлом и имеющих сужения с некоторым разбросом по размерам (рис.1).

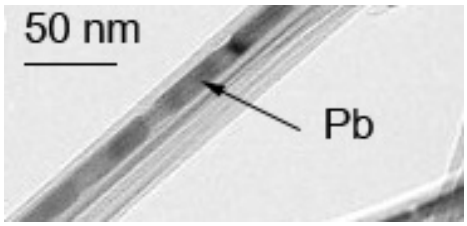


Рисунок 1 – Данные просвечивающей электронной микроскопии. Свинец внутри асбестовой трубки.

Электропроводность нанопроволок Pb измерялась в диапазоне температур 300 – 4.2 K и магнитных полей до 10 kOe. Измерения проводились при токе I=1mkA. Магнитное поле было направлено поперек нанонитей Pb.

Наблюдаемая критическая температура сверхпроводящего (СП) перехода T_c для нанокомпозита Pb-асбест (7,18 K, определена по уровню сопротивления $R=0,5\ R_N$) близка к T_c для объемного Pb (7,196 K) [1], хотя, согласно теоретическим и многим экспериментальным исследованиям (см., например, [2]), следовало бы ожидать увеличения критической температуры в отличие от T_c для объемного материала. Заметим, что наблюдаемый СП переход имеет заметную ширину (см. рис.2а) по сравнению с переходом для объемного материала [2]. Температурное размытие краев СП перехода связано, по-видимому, с флуктуационными эффектами, роль которых становится заметной в квазиодномерных системах с достаточно малыми размерами поперечного сечения [3].

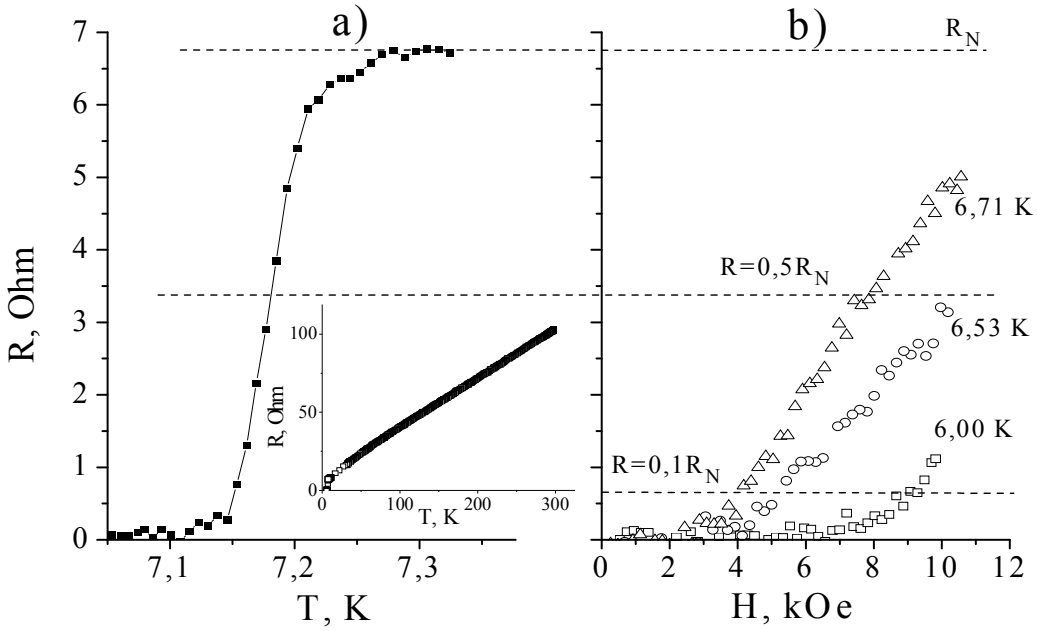


Рисунок 2. Сверхпроводящий переход в нанопроволоках Pb в асбесте. На вставке показана температурная зависимость электросопротивления во всем измеренном диапазоне температур (a). Магнетополевые зависимости электросопротивления нанопроволок Pb в асбесте. Температуры указаны около соответствующих экспериментальных данных (b).

На рис.2b представлен СП переход нанопроволок Pb в магнитном поле при различных температурах. На рис.3 показаны (символами) экспериментальные зависимости критического магнитного поля СП перехода нанопроволок Pb в асбесте от температуры. Отметим, что наблюдаемые величины критических магнитных полей H_c (T) существенно превышают H_c (T) для объемного материала ($H_c^{bulk}(0) = 803\ Oe$) [1].

Для оценки критического магнитного поля при T=0 сначала следовало оценить недостающее значение $H_c(6{,}00K)$ (см. рис.2b). Легко заметить, что критические поля при соответствующих температурах эксперимента (6,53 K и 6,71 K), определенные по уровням R=0,5 R_N и R=0,1 R_N, отличаются в 2 раза (с точностью 5%). Поэтому мы использовали равенство $H_c^{0,5}(6{,}00K) = H_c^{0,1}(6{,}00K)\cdot 2 = 9kOe\cdot 2 = 18kOe$, принимая во внимание близкие значения всех трех температур. Далее определялось отношение $H_c^{0,5} / H_c^{bulk}$ при соответствующих температурах: $H_c^{0,5} / H_c^{bulk} \approx 74$. В приближении независимости коэффициента пропорциональности от температуры было найдено $H_c(0) = 59{,}4$ kOe. Видно (см. рис.3), что экспериментальные точки хорошо укладываются на эмпирическую зависимость $H_c(T) = H_c(0)\cdot(1-(T/T_c)^2)$, построенную по двум точкам ($H_c(0)$ и T_c).

Заметим, что эмпирическая формула, иногда применяемая для сверхпроводников II рода: $H_{c2}(0)=0{,}69\left|\partial H_{c2}/\partial T\right|_{T\to Tc}\cdot T_c$, - дает более высокое значение второго критического поля $H_{c2}(0) = 71$ kOe. Очевидно, что в нашем случае выполняется условие «грязного» предела $l << \xi_0 = 83$ nm [2], поскольку естественно предположить, что длина свободного пробега l

близка к поперечному размеру нити d=10 nm. Оценка параметра Гинзбурга – Ландау [1] дает $\kappa_d = 0{,}725 * \lambda_d(0)/l \approx 4{,}8$, где $\lambda_d(0) = 0{,}615\lambda(0)(\xi_0/l)^{0.5} = 66nm$.

При учете температурной зависимости глубины проникновения магнитного поля

$$\lambda_d(T) = \lambda_d(0) \cdot (1-(T/T_c)^4)^{-1/2} \quad (1)$$

сделана оценка критических термодинамических магнитных полей по формуле [4]

$$H_c^d(T) = kH_c^{bulk}(T)\lambda_d(T)/d\,, \quad (2)$$

справедливой в пределе $d << \lambda(T)$ ($\lambda(0)$ = 37 nm для массивного Pb при T=0 К [1]). Коэффициент k в формуле 2 зависит от формы образца; мы использовали значение $k = 4$ для частиц цилиндрической формы с осью цилиндра, расположенной перпендикулярно направлению магнитного поля. Результат показан на рис.3 штрихпунктирной линией. Видно (рис.3), что экспериментальные критические магнитные поля заметно превышают $H_c(T)$, полученные из теории Гинзбурга - Ландау. Заметим, что подобное несоответствие отмечалось литературе (см., например, [5]).

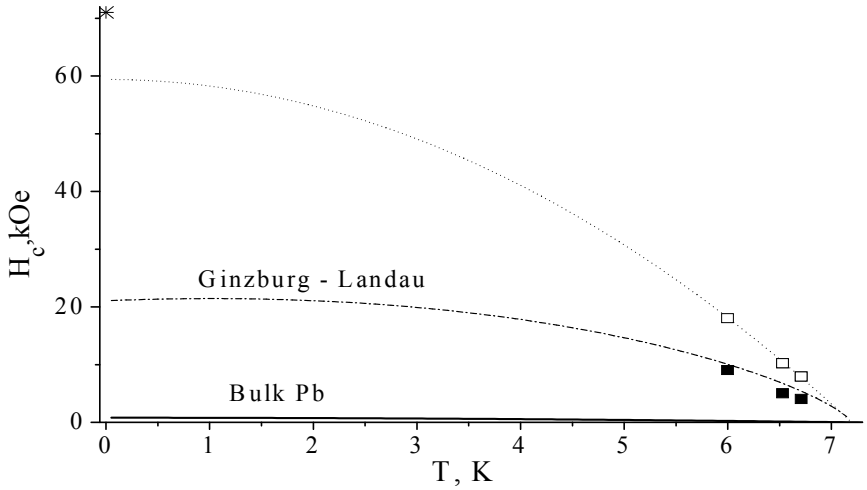


Рисунок 3 – Зависимости критического магнитного поля от температуры. Пунктирной кривой показана эмпирическая зависимость $H_c(T) = H_c(0) \cdot (1-(T/T_c)^2)$, описывающая экспериментальные данные. Сплошная кривая соответствует критическим полям массивного материала, штрихпунктирная – результат расчета по теории Гинзбурга – Ландау. Экспериментальные nbji/ точки показаны символами, причем $H_c(T)$ определялось различным образом: светлые символы – по уровню R=0,5 R_N, темные символы – по уровню R=0,1 R_N. Результат оценки по формуле $H_{c2}(0)=0{,}69\left|\partial H_{c2}/\partial T\right|_{T\to Tc} \cdot T_c$ отмечен «звездочкой».

Работа поддержана грантами РФФИ № 13-02-00556а и Президиума РАН.

[1] В.В. Шмидт. Введение в физику сверхпроводников. М. Наука. 1982.
[2] Aliev A.E., Lee S.B., Zakhidov A.A., Baughman R.H. Phisica C 453, 15 (2007).
[3] Хоэнберг П. УФН. 102, 239 (1970).
[4] Гинзбург В.Л., *ЖЭТФ*, 34, 113 (1958).
[5] Шамшур Д.В., Черняев А.В., Фокин А.В., Романов С.Г. ФТТ. 47, 1927 (2005).

ОСОБЕННОСТИ ЛАЗЕРНОЙ ЭРОЗИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИНТЕНСИВНЫХ ИМПУЛЬСОВ РАЗЛИЧНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Гончаров В.К., Козадаев К.В., Щегрикович Д.В.

НИУ Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова 7, Минск 220108, Беларусь; тел: +375-17-2125644 e-mail: kozadaeff@mail.ru

Лазерные технологии обработки металлических материалов в последнее время находят самое широкое распространение в различных областях промышленности. Дальнейшее развитие этих технологий несколько сдерживает недостаток информации о процессах, протекающих при взаимодействии интенсивных лазерных импульсов различной длительности с металлами. С этой точки зрения большой практический интерес представляет определение основных закономерностей режимов лазерной эрозии при использовании высокоинтенсивных лазерных импульсов в условиях нормальной атмосферы.

Обсуждение результатов.

Согласно классической теории электронов проводимости в металлах, падающее электромагнитное излучение, за вычетом отраженной части, поглощается в тонком приповерхностном слое валентными электронами [1-2]. Доля отраженного излучения определяется коэффициентом отражения, который, в свою очередь, зависит от нескольких факторов: параметров воздействующего излучения (длина волны, энергия импульса, плотность мощности импульса) и теплофизических свойств металлической мишени. Для металлов коэффициент отражения оптического излучения лежит в пределах 0,8 – 0,99 [3]. Однако этот диапазон значений справедлив только для потоков излучения не превышающих некоторые критические параметры. Данные, приведенные в ряде работ [1, 4, 5], говорят о пороговой плотности мощности 20 – 70 МВт/см^2 для длительности лазерного импульса 0,1 – 1 мкс, обеспечивающей за достаточно короткое время значительное снижение коэффициента отражения (до 0,20), доводя общую долю поглощенной энергии падающего излучения до 50%. Подобное поведение коэффициента отражения объясняется проплавлением отражающего слоя и окислением поверхности [3], появлением обратимых и необратимых дефектов [4] и физико-химическими процессами в сплавах (в случае облучения немонометаллических мишеней) [5]. Это явление значительно снижает влияние фактора длины волны падающего излучения на процессы лазерной эрозии металлических поверхностей, выводя в число определяющих параметров энергию и плотность мощности оптического импульса.

Толщина нагретого излучением слоя металла определяется крутизной фронта нарастания интенсивности воздействующего лазерного излучения и скоростью релаксации тепловой энергии в кристаллической решетке металла. При использовании достаточно длительных (~100 мкс) импульсов умеренной (10^6-10^8 Вт/см^2) плотности мощности, где имеют место микросекундные передние фронты нарастания интенсивности, скорость фронта плавления превышает скорость фронта испарения. При этом за быстроту продвижения границы расплава отвечает процесс теплопроводности, а за продвижение фронта испарения – скорость подвода лазерной энергии, т.е. фактически крутизна фронта нарастания интенсивности излучения. Соответственно, в данном случае, параллельно во времени в зоне воздействия присутствуют все четыре фазы материала мишени: кристаллическая, жидкая (расплав), газообразная (пары металла) и низкотемпературная плазма (частично ионизированные пары). Отдельно следует заметить, что жидкая фаза материала мишени

вследствие протекания интенсивных газодинамических процессов может выбрасываться в направлении внешней среды, таким образом, присутствуя как в зоне воздействия непосредственно на мишени, так и около ее поверхности [6].

На рис. 1а представлена поверхность никелевой мишени до воздействия, рис. 1б получен после лазерного воздействия с параметрами импульса: энергия 0,5 кДж, длительность 500 мкс, плотность мощности 1 МВт/см^2 – рельеф поверхности мишени представляет собой зеркальную волнистую структуру, появившуюся в результате застывания достаточно толстого слоя деформированного расплава.

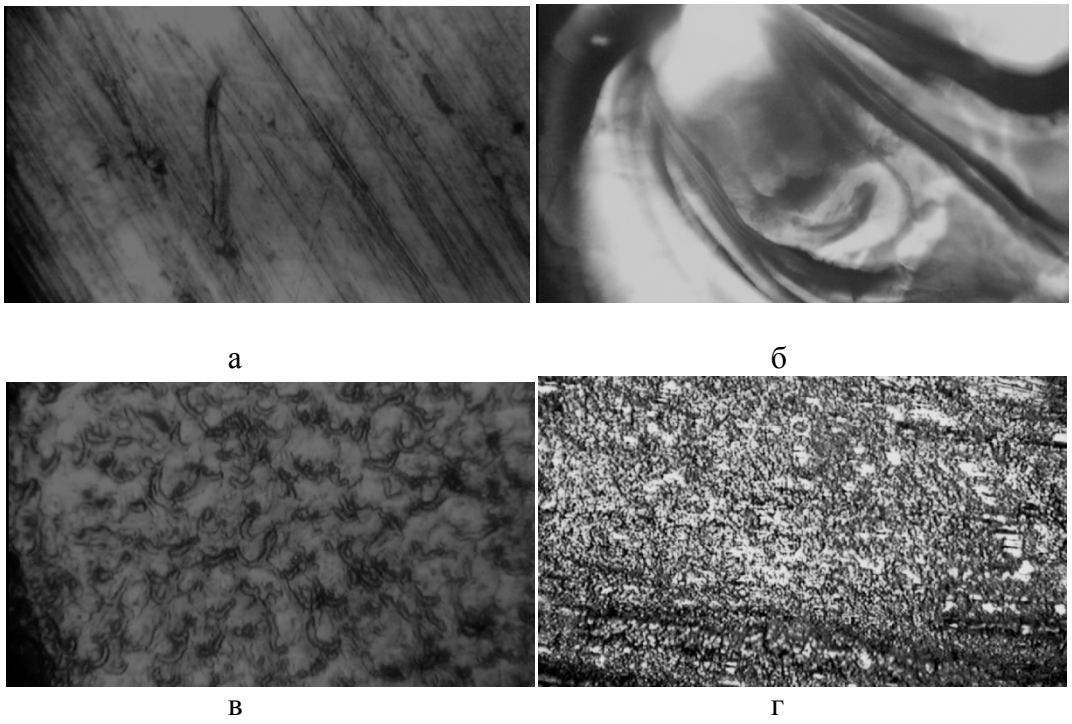


Рисунок 1 – Рельеф поверхности никелевой мишени: а –до лазерного воздействия, б – в результате воздействия импульса умеренной плотности мощности, в – в результате воздействия 100-нс импульса высокой плотности мощности, г – в результате 10-и кратного воздействия 20-нс импульса высокой плотности мощности. Размер всех снимков по горизонтали составляет 300 мкм

Процессы взаимодействия лазерного излучения высокой плотности мощности с металлическими поверхностями проявляют ряд существенных различий. При возрастании интенсивности воздействующего излучения (от умеренной к высокой) и условии достаточной крутизны переднего фронта импульса (~50-100 нс) происходит сравнивание скоростей фронтов плавления и испарения, что приводит к исчезновению резкой межфазовой границы между паром и конденсированным веществом. Она размывается в макроскопический переходный слой, структура и динамика которого могут быть описаны полной системой уравнений гидродинамики [7]. Таким образом, заметного слоя расплава ни во время действия лазерного импульса, ни после него не наблюдается. Кроме того, процесс лазерной эрозии при этом характеризуется гиперзвуковым истечением плазмы, что приводит к более интенсивному (по сравнению с импульсами умеренной плотности мощности) выбросу продуктов разрушения материала мишени навстречу воздействующему излучению. И в дальнейшем характер лазерного воздействия практически полностью определяется

взаимодействием излучения с продуктами эрозии металла, которые в значительной мере экранируют поверхность мишени. Следовательно, применение для целей обработки металлов длительных (>200-300 нс) импульсов излучения высокой плотности мощности характеризуется достаточно низкой эффективностью [1]. Как можно видеть из снимков никелевой мишени после высокоинтенсивного воздействия (рис. 1 в) на поверхности присутствуют низкоразмерные изменения рельефа в виде извилистых микроканалов с характерными размерами: длина ~50 мкм, резкость границ ~5 мкм. Формирование подобных образований вызвано протеканием газодинамических процессов при практически полном отсутствии расплава [8].

При снижении длительности импульса на порядок до 10-20 нс, для сопоставимых уровней интенсивности излучения происходит пропорциональное снижение энергии импульса, что приводит к существенно меньшей деформации рельефа поверхности. Так, для заметного изменения формы поверхности требуется повторное воздействие 5-10 импульсов. Например, на рис. 1 г. приведен результирующий рельеф поверхности никелевой мишени после 10-и кратного лазерного воздействия. При этом следует отдельно отметить значительное увеличение прозрачности плазменных образований металлов при плотности мощности воздействующего излучения ~0,1 ГВт/см$^{2.}$ для большинства металлов. Однако, с увеличением плотности мощности лазерного импульса до 1 ГВт/см^2 степень взаимодействия ЭЛФ с действующим излучением значительно возрастает, что приводит к снижению эффективности действия лазерного импульса на поверхность мишени. Поэтому наиболее эффективным с точки зрения воздействия на поверхность металлов являются наносекундные импульсы с плотностью мощности не превышающей 0,1 ГВт/см$^{2.}$.

Заключение.

При обработке металлических материалов с помощью импульсного лазерного излучения необходимо учитывать специфику влияния таких параметров как плотность мощности и энергия импульсов на режимы формирования плазменных образований, что позволит повысить эффективность воздействия. Снижение количества жидкой фазы в зоне высокоинтенсивного лазерного воздействия позволит разрабатывать прецизионные технологии обработки металлов.

[1]С.И. Анисимов. Действие лазерного излучения большой мощности на металлы. Наука, М. (1970). 272 с.

[2] Н.Н. Рыкалин, А.А. Углов, А.Н.Кокора. Лазерная обработка материалов. Машиностроение, М. (1975). 296 с.

[3]И.К. Кикоин. Таблицы физических величин. Атомиздат, М. (1976). 1008 с.

[4]А. Евтушенко, Е. Иваник, К. Рожняковский. ИФЖ **76** ,10 (2003).

[5]А.Ф. Банишев, Е.А. Балыкина. Квантовая электроника **24**, 557 (1997).

[6]В.К. Гончаров. ИФЖ. **62**, 665 (1992).

[7]С.И. Анисимов С. И. , Б.С. Лукьянчук. Успехи физических наук **172**, 301 (2002).

[8]К.В. Козадаев. Перспективные материалы **6**, 70 (2011).

СОПРОТИВЛЕНИЕ И ТЕРМОЭДС НИТЕЙ Bi С РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ

[1,2]Николаева А.А., [1,2]Конопко Л.А., [1]Цуркан А.К., [1]Ботнарь О.В.

[1]Институт Электронной Инженерии и Нанотехнологий им. Д. Гицу АН Молдовы, МД-2028, г. Кишинев, ул. Академическая 3/3, e-mail: A.Nikolaeva@nano.asm.md
[2]Международная Лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, Вроцлав, Польша

Обладая очень малой эффективной электронной массой, сильной анизотропией поверхности Ферми, наибольшей длиной волны де-Бройля (~600Å), материал Bi в виде тонких нитей является наилучшим кандидатом для изучения квантового транспорта в 1D – системах.

Кроме того, Bi и сплавы на его основе известны как наилучшие термоэлектрические материалы. Предсказанное, повышение термоэлектрической эффективности (ТЭ) в тонких нитях Bi за счет квантового размерного эффекта почти на порядок, стимулировало в последнее десятилетие большое количество исследовательских групп в ведущих центрах мира по получению и исследованию нанонитей на основе висмута. [1, 2]

В тонких пленках и нитях Bi с ориентацией (10$\underline{1}$1- стандартная ориентация) наблюдалось существенное отличие температурных зависимостей *R(T)* и *α(T)* от аналогичных зависимостей массивных образцов Bi [3-5]. Такие различия объяснялись с одной стороны проявлением классического размерного эффекта, вызванного тем, что длинна свободного пробега в нитях Bi становится меньше, чем в массивных образцах вследствие дополнительного рассеяния от поверхности в этой области температур, что приводило к значительному возрастанию удельного сопротивления при 80 – 30 К, а с другой стороны проявление квантового размерного эффекта в области низких температур приводило к переходу полуметалл-полупроводник в нитях с $d < 80$ нм и смене знака термоэдс в нитях с $d < 0.8$ мкм. В этой связи, исследование монокристаллических нитей с ориентацией C_3 вдоль оси представляло интерес как в плане проявления классических и квантовых размерных эффектов, так и в плане изменения анизотропии сопротивления и термоэдс.

Монокристаллические нити Bi в стеклянной оболочке с ориентацией (1011), получались литьем из жидкой фазы по методу Улитовского. Для получения нитей с тригональной ориентацией вдоль оси нити использовался метод зонной перекристаллизации с затравкой. Монокристалличность и ориентация нитей устанавливалась методом X-Ray diffraction, осцилляций Шубникова де Гааза и диаграмм вращения поперечного магнитосопротивления [3, 4].

Температурные зависимости относительного изменения сопротивления $R/R_{300}(T)$ монокристаллических нитей Bi в стеклянной оболочке с тригональной ориентацией различных диаметров в интервале температур 4.2 – 300 К приведены на Рисунке 1. Для сравнения на том же рисунке приведена температурная зависимость нити Bi с d = 0.5 мкм с стандартной (10$\underline{1}$1) вдоль оси нити ориентацией (кривая 4) и массивного монокристаллического образца Bi с ориентацией C_3 вдоль оси ($I||C_3$) (кривая 5).

Ход температурной зависимости *R(T)* в нитях Bi со стандартной ориентацией определяется характером поверхностного рассеяния носителей. При 4.2 К удельное сопротивление проявляет линейную зависимость от обратного диаметра $\rho(d^{-1})$ в области диаметров < 1 мкм, что и позволило оценить коэффициент зеркальности. Было показано, что в области 4.2 К имеет место зеркальность поверхностного рассеяния, а в области 50 – 150 К

коэффициент зеркальности p = 0.5 – 0.6, что говорит о существенном вкладе в проводимость диффузионного рассеяния носителей на поверхности нити. Именно поэтому *R(T)* в нитях со стандартной ориентацией имеет максимум в области 60 – 100 К с последующим уменьшением сопротивления вследствие роста подвижности и зеркальности рассеяния.

Анализ температурных зависимостей сопротивления R(T) нитей Bi с тригональной ориентацией и с ориентацией (1011) позволило заключить, что в области 60 - 100 К определяющий вклад в сопротивление тонких нитей вносит поверхностное рассеяние, в то время как различие в структурном совершенстве и проявление квантового размерного эффекта являются определяющим при 4.2 К.

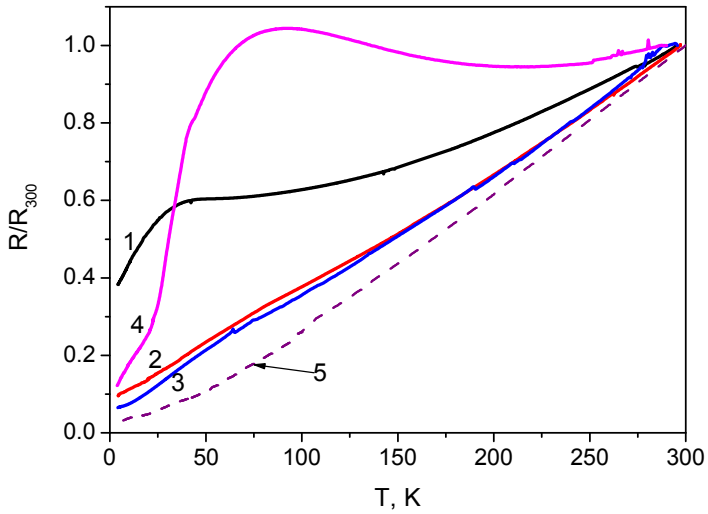


Рисунок 1 - Температурные зависимости относительного сопротивления $R/R_{300}(T)$ нитей Bi различных диаметров и кристаллографической ориентации: тригональная ориентация (111) вдоль оси нити: 1. d = 0.55 мкм, 2. d = 5.3 мкм, 3. d = 54 мкм; стандартная ориентация (10$\underline{1}$1) вдоль оси нити: 4. d = 0.52 мкм и 5. массивный образец нити с тригональной ориентацией (111) вдоль оси

Кроме того показано, что анизотропия удельного сопротивления нитей с d = 0.5 мкм немонотонно зависит от температуры и в области температур 100 – 50 К $\rho_{33}/\rho_{11} \approx 2$ в отличие от массивных образцов Bi у которых анизотропия удельного сопротивления ρ_{33}/ρ_{11} максимальна при высоких температурах и составляла ≈ 1.35, а с понижением температуры падает почти линейно до 1.14 при азотной температуре и ρ_{33}/ρ_{11}=1,08 при 4.2 К.

Температурные зависимости термоэдс нитей Bi с тригональной ориентацией различных диаметров представлены на Рис. 2. Для сравнения на Рис. 2 приведены зависимости термоэдс α(T) массивного образца Bi с тригональной ориентацией вдоль оси и нити с d = 0.5 мкм с стандартной ориентацией.

Как видно из Рисунка 2 температурные зависимости термоэдс *α(T)* нитей Bi в стеклянной оболочке с тригональной ориентацией до диаметров 0.5 мкм слабо зависят от диаметра нитей *d*, в отличие от нитей с стандартной ориентацией, у которых *α(T)* существенно зависит от диаметра нитей при d < 1 мкм вплоть до смены знака термоэдс в области 70 – 200 К и образования максимума положительной полярности в области 30 – 50 К, что связывалось с проявлением квантового размерного эффекта (кривая 4 рис. 2) [3, 4].

Отсутствие существенной зависимости термоэдс от диаметра d у нитей с тригональной ориентацией и отрицательное значение α вплоть до температур 20 К с одной стороны

подтверждает факт уменьшения подвижностей в нитях с тригональной ориентацией, а так же тот факт, что размерное квантование в нитях Bi с тригональной ориентацией будет проявляться при меньших диаметрах нитей, чем в нитях с ориентацией (10$\underline{1}$1), так как циклотронные массы, Фермиевский импульс и экстремальные сечения поверхности Ферми электронов в направлении квантования, т.е. в поперечном сечении нитей значительно превосходит аналогичные величины в нитях с стандартной ориентацией [1, 2].

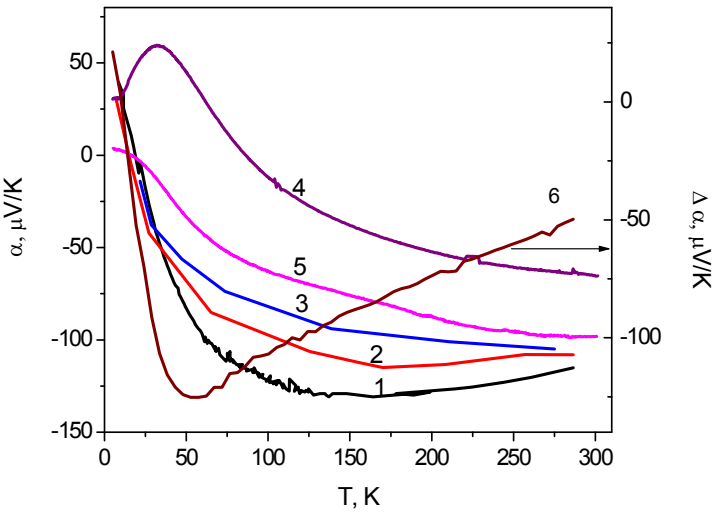


Рисунок 2 - Температурные зависимости термоэдс *α(T)* нитей Bi; тригональная ориентация (111) вдоль оси нити: 1. *d* = 0.55 мкм, 2. *d* = 5.3 мкм, 3. *d* = 54 мкм, 4. нить Bi с стандартной ориентацией (10$\underline{1}$1) вдоль оси *d* = 0.52 мкм и 5. массивный образец Bi с ориентацией (111). Кривая 6 температурная зависимость анизотропии термоэдс $\Delta\alpha = (\alpha_{33}-\alpha_{11})$- нити Bi с d = 0.5 мкм.

С другой стороны как видно из Рисунка 2 анизотропия термоэдс в нитях с d = 0.5 мкм возрастает с уменьшением температуры и в области 40 К < Т < 100 К составляет 100 мкВ/К, что является важным фактором для использования их в анизотропных термоэлектрических преобразователях энергии.

Работа выполнена при поддержке проектов STCU 5373, Ministry of Education and Science of Russian Federation, project 14.B37.21.0891

[1]L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. B **47** 16631-16634 (1993).
[2]Z. Zhang, X. Sun, M.S. Dressehaus, J.Y. Ying, J. Heremans. Phys. Rev. B **61**, 7, 4850-4861 (2000).
[3]A.A. Nikolaeva, T.E. Huber, D.V. Gitsu, and L.A. Konopko. Phys.Rev.B **77**, 035422 (2008).
[4]A.A. Nikolaeva, L.A. Konopko, A.K. Tsurkan, T.E. Huber. J. of Thermoelectricity **3**, 41-59, (2009).
[5]T.E. Huber, A.A. Nikolaeva, L. Konopko, and M.J. Graf. Phys. Rev. B **79**, 201304(R) (2009).
[6]A.A. Snarskii, A.M. Palti, and A.A. Ascheulov. FTP **31**, 1281 (1997) (in Russian).

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В НАНОЧАСТИЦАХ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

[1,3]Набережнов А.А., [2]Панова Г.Х., [2]Шиков А.А., [2]Никонов А.А., [2]Паршин П.П., [1]Фокин А.В., [1]Кумзеров Ю.А.

[1]ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26, e-mail: alex.nabereznov@mail.ioffe.ru
[2]НИЦ "Курчатовский институт", 123182, Россия, Москва, пл. Курчатова, 1
[3]СПбГПУ, 195251, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29

В ряде работ, опубликованных в последнее время, показано, что не только физические свойства, но и кристаллическая структура ультрамалых частиц металлов существенно отличаются от свойств и структуры массивных металлов [1-5]. Показано, что параметры и характеристики электронных и решеточных возбуждений значительно изменяются при уменьшении характерного размера наночастиц до масштаба нанометров. В этом случае мы имеем дело с нанокристаллическими объектами, свойства которых в значительной степени зависят от квантовых ограничений, накладываемых ультрамалыми размерами исследуемых объектов. Существуют различные способы получения таких наночастиц, и один из них – внедрение металлов из расплава в природные и искусственные пористые матрицы. Интерес к исследованию физических свойств подобных нанокомпозитных материалов вызван не только желанием выяснить микроскопические причины наблюдаемого различия массивных и наноструктурированных металлов (что интересно с точки зрения фундаментальной науки),

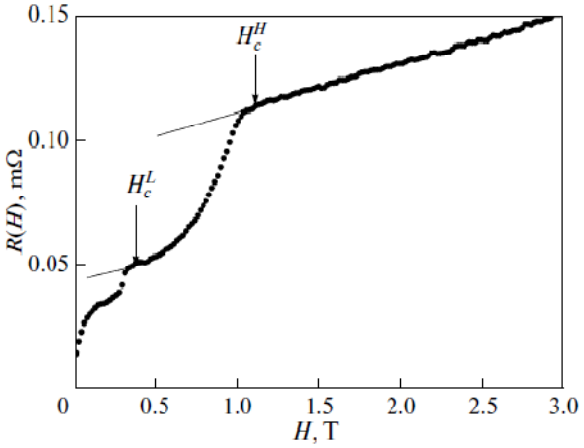


Рис. 1 Зависимость сопротивления нанокомпозита от величины приложенного магнитного поля при 6.5 К

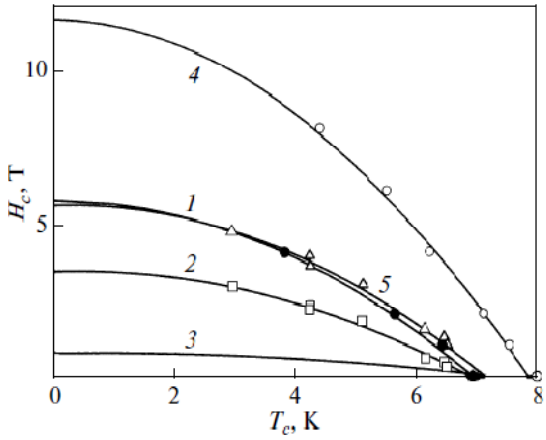


Рис. 2 Фазовая диаграмма (H_C-T_C) для наночастиц Pb. (1) – верхнее и (2) - нижнее критическое поле, (3) – массивный свинец (увеличение в 10 раз), (4) – верхнее и (5) - нижнее критическое поле из измерений теплоемкости

но и перспективами практического использования таким нанокомпозитных материалов (НКМ), связанными, например, со сверхпроводящими свойствами ансамблей наночастиц металлов.

В данной работе рассмотрены вопросы, связанные со сверхпроводящими свойствами наночастиц свинца и олова. Наночастицы металлов получены методом введения из расплава

в поры пористых стекол со средним диаметром пор 7 (2) нм. Характерные размеры наночастиц определены из анализа данных по упругому рассеянию нейтронов и синхротронного излучения. Они немного отличаются для Sn и Pb [6,7] и находятся в пределах 11-15 нм. Исследования перехода наночастиц свинца в сверхпроводящее состояние проводились с помощью измерения сопротивления, магнитной восприимчивости и теплоемкости в магнитных полях в области низких температур. На рис. 1 приведена зависимость сопротивления данного нанокомпозита от величины приложенного магнитного поля. Измерения проводись в магнитных полях $0-8$ Т. Из анализа данных построена фазовая диаграмма для сверхпроводящего перехода (Рис. 2) и определены значения верхнего и нижнего критических магнитных полей. Таким образом показано, что в условиях

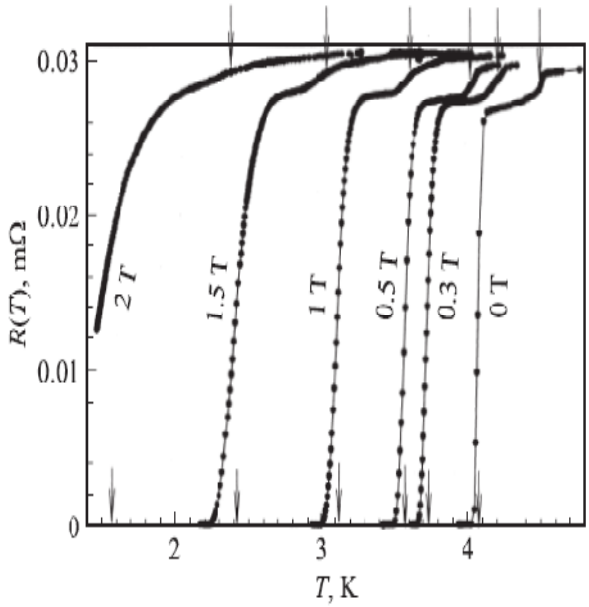


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления НКМ с оловом в интервале 1.5−4.6 K в магнитных полях до 2 Т. Стрелками обозначены положения сверхпроводящих переходов для двух наблюдаемых фаз.

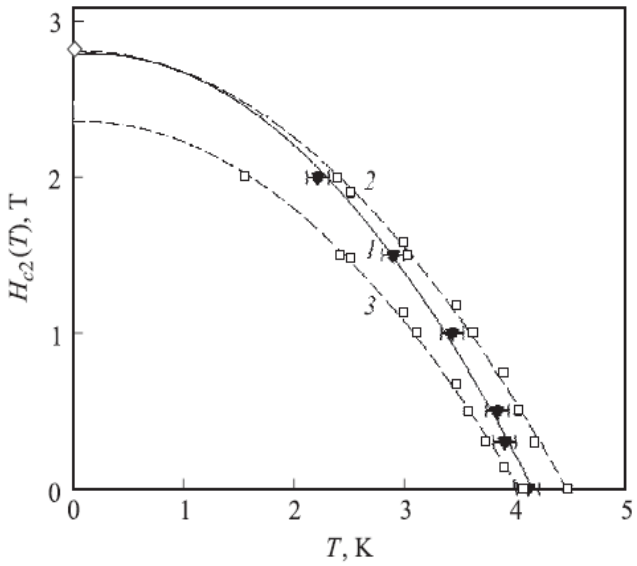


Рис. 4. Фазовые диаграммы $Hc2-T$ для наноструктурированного олова. *1* — из данных измерения теплоемкости, *2, 3* — из измерений сопротивления и соответствующие переходу в состояние сверхпроводимости только внутренних ядер наночастиц олова (*2*) и образованию макроскопической сверхпроводящей фазы (*3*). Светлый ромб на оси ординат соответствует величине $Hc2(0)$.

ограниченной геометрии в полевой зависимости сопротивления $R(H)$ для наночастиц Pb наблюдается два сверхпроводящих перехода (при 7.9 К и 6.9 К), появление которых связано

с наличием поверхностной и объемной сверхпроводимости. Критические поля для поверхностной (H^H_C) и объемной (H^L_C) сверхпроводимости в 70 и 40 раз соответственно превышают критическое поле для массивного свинца (0.08 Т). В температурной зависимости действительной $\chi'(T)$ и мнимой $\chi''(T)$ частей магнитной восприимчивости наблюдаются особенности, связанные с объемной и поверхностной сверхпроводимостью. Эти результаты были подтверждены наблюдением вихревых структур в данном нанокомпозитном материале [8,9] при низких температурах.

Сверхпроводящие переходы в НКМ, содержащих внедренное в поры олово, исследовались с помощью измерения температурных зависимостей сопротивления и теплоемкости в магнитных полях 0-2 Т. На Рис. 3 приведены температурные зависимости сопротивления данного НКМ в магнитных полях, а на Рис. 4 - фазовая диаграмма (H_C-T_C), полученная из анализа данных по теплоемкости и сопротивлению.

Определена величина верхнего критического поля $Hc2(0)$ = 2.8 Т, которая в случае наноструктурированного олова почти на два порядка превышает значение критического поля для массивного олова (0.03 Т). Для наноструктурированного олова проведено уточнение предельных (при $T \rightarrow 0$) значений коэффициента электронной теплоемкости $\gamma(0)$ = 3.1 mJ/g-atom · K^2 и температуры Дебая $2D(0)$ = 156 K. Полученные результаты проанализированы с привлечением развитой ранее модели строения наночастиц олова в пористом стекле [7]. На основе данных о величине скачка теплоемкости при сверхпроводящем переходе в наноструктурированном олове сделан вывод, что реальная доля атомов, локализованных в поверхностных слоях наночастиц и ответственных за возникновение в образце макроскопической сверхпроводящей фазы, не превышает 15% от общего количества атомов олова.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским Фондом Фундаментальных Исследований и Министерством Образования и Науки РФ

[1] W. Halperin. **Rev. Mod. Phys**. **58**, 533 (1986).
[2] J. Rupp, R. Birringer**. Phys. Rev. B 36**, 7888 (1987)
[3] W.-H. Li, C.C. Yang, F.C. Tsao, K.C. Lee. **Phys. Rev. B 68**, 184 507 (2003)
[4] C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, A. Govindaraj, B. C. Satishkumar, and P. John Thomas **Pure Appl. Chem.**, **72(1–2**), 21 (2000)
[5] B. Balamurugan and F. E. Kruis, S. M. Shivaprasad, O. Dmitrieva and H. Zähres **Appl. Phys. Lett. 86**, 083102 (2005)
[6] I.V. Golosovsky, R.G. Delaplane, A.A. Naberezhnov, Y.A. Kumzerov, **Phys. Rev**. **B 69**, 132301-1 (2004)
[7] П.П. Паршин, М.Г. Землянов, Г.Х. Панова, А.А. Шиков, Ю.А. Кумзеров, А.А. Набережнов, И. Сергеев, W. Crichton, А.И. Чумаков, R. Ruffer **ЖЭТФ 141 (3),** 502 (2012)
[8] C. Tien, E. V. Charnaya, D. Y. Xing, A. L. Pirozerskii, Yu. A. Kumzerov, Y. S. Ciou, and M. K. Lee **Phys.Rev. B 83**, 014502 (2011)
[9] Y.S. Ciou, C. Tien, E.V. Charnaya, D.Y. Xing, Yu.A. Kumzerov, M.K. Lee, A.L. Pirozerskii **Physics Letters A 374**, 4942 (2010)

НАДКРИТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ В МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ СВЕРХПРОВОДНИК/ФЕРРОМАГНЕТИК

Кушнир В.Н., Прищепа С.Л.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
220013 Минск, ул. П. Бровки, 6

Особенностью слоистых структур сверхпроводник(S)/ферромагнетик(F), определяемой сосуществованием и конкуренцией сверхпроводящего и ферромагнитного упорядочения, является многообразие состояний сверхпроводимости, которые в них реализуются в зависимости от материальных и геометрических параметров [1]. В частности, в двухслойных S/F и трехслойных S/F/S и F1/S/F2 структурах обнаружены 0- и π-состояния синглетной сверхпроводимости, пространственно четные (нечетные по мнимому времени) и пространственно нечетные состояния триплетной сверхпроводимости [1]; в многослойных S/F структурах может быть реализован дискретный спектр состояний [2]. Последнее подтверждается результатами систематических исследований явления уширения переходных резистивных характеристик многослойных S/F структур с тонкими F-слоями (толщины F-слоев, d_F, меньше или порядка толщины $0 - \pi$ кроссовера, d_F^*), обнаруженного на экспериментах с многослойными структурами $Pd_{0.81}Ni_{0.19}/N_{bi}\times(Nb/Pd_{0.81}Ni_{0.19})$ (N_{bi} – количество бислоев) [3, 4]. Эффект объясняется множественностью конфигураций параметра порядка, реализующихся в многослойной S/F структуре в силу неоднородностей S-F интерфейсов; в результате этого возникает сеть джозефсоновских SFS+SNS петель (N – нормальный металл) с циркулирующими в них спонтанными токами, что приводит к затягиванию фазового перехода в сверхпроводящее состояние. Высокое качество приготовленных образцов исследуемой системы Nb/PdNi, подтвержденное детальными исследованиями рентгеновских спектров [5], предполагает более подробное объяснение достаточно сильного влияния слабых неоднородностей на параметры системы, и, следовательно, на критические температуры образцов. Объяснение предложено в работе [6] и состоит в следующем. Рассматривая шероховатости интерфейсов как локальные утолщения или сужения слоев, обращаем внимание на существенную зависимость удельного сопротивления пленки металла, ρ, от ее толщины d_f при малых d_f [6]. Более того, измеренные зависимости удельного сопротивления пленок Nb и $Pd_{0.81}Ni_{0.19}$ хорошо аппроксимируются функцией $\rho(d_f) = a + b\ \exp\{(d_0/d_f)^{1/3}\}$ (a, b, d_0 – подгоночные параметры), сингулярной в нуле, $\rho_f(d_f \to 0) \to \infty$ [6]. Это означает, что слабым вариациям малых величин d_F соответствуют большие изменения удельного сопротивления ρ_F. Одним из параметров теории, описывающей сверхпроводящее состояние структур, удовлетворяющих условиям диффузионного приближения, является параметр $\eta \equiv \rho_S/\rho_F$ (отношение нормальных низкотемпературных удельных сопротивлений S и F материалов). Его величина существенно влияет на критическую температуру. Следовательно, малые вариации толщины всего F-слоя вызывают существенные изменения параметра теории, и, следовательно, критической температуры структуры. Для оценки влияния локальных вариаций толщин F-слоев на критическую температуру учитывались два факта: во-первых, поле неоднородностей, является сильно коррелированным в ортогональном слоям направлении; во-вторых, размеры шероховатостей в планарных направлениях оказываются большими или порядка длины когерентности ξ_S [5]. На этом основании можно принять, что структура состоит из доменов с полным количеством бислоев N_{bi}, характеризуемых локальными значениями параметра η, η_l, и соответствующими локальными критическими температурами T_l. Предполагается, что

структура начинает переходить в сверхпроводящее состояние при температуре T_0 такой, что количество доменов с локальными критическими температурами $T_l > T_0$ станет статистически значимым, то есть, термодинамическим. В качестве критерия статистической значимости принималось условие: локальная толщина F-слоя в домене превышает величину, равную номинальной толщине F-слоев d_F минус ее среднеквадратичное отклонение σ_F. Очевидно, образовавшееся таким образом смешанное состояние характеризуется ненулевым сопротивлением транспортному току, поскольку каждый сверхпроводящий домен окружен в этом случае нормальной областью структуры. Ненулевое сопротивление будет наблюдаться при понижении температуры до тех пор, пока сверхпроводящие домены с различными температурами T_l. не образуют связную область между подводящим измерительный транспортный ток и отводящим контактом; этому соответствует критическая температура $T_{c,\,0.1}$, измеренная по критерию 10%, $R(T_{c,\,0.1})= 0.1R_n$. (R_n – нормальное сопротивление при 10 К) Как показали расчеты асимптотик зависимостей $T_c(N_{bi})$ [6], это происходит, когда в сверхпроводящее состояние переходят домены с номинальной толщиной F-слоев d_F. Далее оказалось, что температуры $T_c(N_{bi})$, рассчитанные с толщиной $d_F - \sigma_F$, совпадают в асимптотике с критической температурой, измеренной по критерию 90%, $T_{c,\,0.9}$, то есть с температурой начала фазового перехода. Таким образом, при температурах, принадлежащих интервалу ($T_{c,\,0.1}$, $T_{c,\,0.9}$), структура пронизана сверхпроводящими доменами, распространяющимися по мере приближения к $T_{c,\,0.1}$. Такие состояния можно назвать надкритическими состояниями сверхпроводимости.

Для верификации представленной картины фазового перехода привлечем данные эксперимента, выполненного на серии квазипериодических структур $N_{bi}\times(Pd_{0.81}Ni_{0.19}/Nb/Pd_{0.81}Ni_{0.19})$, приготовленных из тех же мишеней, что и серия рассмотренных регулярных структур. Серию составляют 9 образцов с количеством бислоев от 1 до 9. Толщины S- и внутренних F-слоев, соответственно d_S = 16 нм и d_F = 2.2 нм; толщины внешних F-слоев серии $d_{F\,out}$ = 1.1 нм. Результаты измерений критических температур образцов по критериям 10% R_n и 90% R_n представлены на Рис. 1.

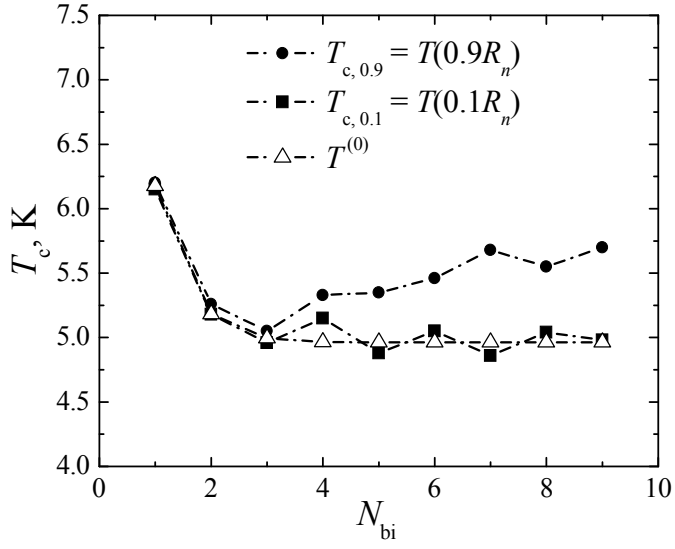


Рис. 1. Экспериментальная (темные символы) и теоретическая (светлые символы) зависимости критической температуры от количества бислоев квазипериодической структуры $Nb/Pd_{0.81}Ni_{0.19}$

Обращают на себя внимание следующие факты. Во-первых, критическая температура трехслойной F/S/F структуры, измеренная по обоим критериям, существенно выше, чем критические температуры остальных образцов. Во-вторых, критическая температура, измеренная по критерию 10%, медленно (начиная с $N_{bi} = 2$) убывает с небольшими с увеличением осцилляциями, асимптотически приближаясь к константе. В-третьих, критическая температура, измеренная по критерию 90%, возрастает, начиная с $N_{bi} = 3$, с тенденцией стремления к константе. Третий факт означает, что ширина резистивного перехода в сверхпроводящее состояние почти монотонно увеличивается с возрастанием количества бислоев и может быть объяснен в рамках концепции, изложенной в [4]. Наиболее непонятным, на первый взгляд, является «выброс» температуры структуры F/S/F, поскольку критическая температура идеальной квазипериодической структуры не зависит от числа бислоев. Однако данный факт достаточно просто объясняется, если принять во внимание зависимость удельного сопротивления ρ_F, и, следовательно, и параметра теории η, от толщины F-слоя. Значение данного параметра для внешних F-слоев толщиной 1.1 нм существенно меньше, чем для внутренних (их толщина 2.2 нм). Следовательно, экспериментальная структура, строго говоря, является квазипериодической, лишь при больших значениях N_{bi}.

Для того, чтобы оценить эффект неоднородности по параметрам внешних слоев, была решена, для каждого значения N_{bi}, матричным методом граничная задача для уравнений Узаделя (см. [2, 4]) с реальными параметрами структуры. А именно, все параметры, за исключением параметра η, брались теми же, что и для регулярной структуры [4, 7], а параметр η рассчитывался из экспериментальных характеристик $\rho_{Nb}(d_{Nb})$ и $\rho_{PdNi}(d_{PdNi})$ отдельно для внешних и внутренних F-слоев. В результате решения характеристического уравнения относительно температуры, к которому приводит условие разрешимости граничной задачи, были получены собственные значения $T^{(k)}(N_{bi})$. Наибольшее из собственных значений $T^{(k)}$, при заданном числе бислоев, является истинной критической температурой (в данном случае – это собственное значение $T^{(0)}$). График рассчитанной зависимости $T^{(0)}(N_{bi})$ представлен на Рис. 1. Из рисунка видим, что теоретическая зависимость согласуется с экспериментальной характеристикой $T_{c,\,0.1}(N_{bi})$ (причина слабых осцилляций критической температуры при изменении N_{bi} остается невыясненной). Тем самым подтверждается концепция надкритических состояний, изложенная в работе [6] (моделирование характеристики $T_{c,\,0.9}(N_{bi})$ путем рассмотрения статистического ансамбля неоднородностей по толщине по методу, изложенному в [6], представляется тривиальным).

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант Ф12Р-04 от 15.04.2012, ГР № 20123087

[1] A.I. Buzdin, Rev. Mod. Phys. **77**, 935 (2005).
[2] В.Н. Кушнир, М. Ю. Куприянов, Письма в ЖЭТФ **93**, 597 (2011).
[3] S.L. Prischepa, V.N. Kushnir, E.A. Ilyina, C. Attanasio, C. Cirillo, C. Iannone, C. Vecchione, R.T. Fittipaldi, J. Aarts, *Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures.* Eds. V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, World Sci., 39 (2007).
[4] V.N. Kushnir, S.L. Prischepa, C. Cirillo, A. Vecchione, C. Attanasio, M.Yu. Kupriyanov and J. Aarts, Phys. Rev. B **84**, 214512 (2011).
[5] В.Н. Кушнир, С.Л. Прищепа, Доклады НАН Беларуси **56**, 60 (2012).
[6] A. Vecchione, R. Fittipaldi, C. Cirillo, M. Hesselberth, J. Aarts, S.L. Prischepa, V.N. Kushnir, M.Yu. Kupriyanov, C. Attanasio, Surf. Sci. **605**, 1791 (2011).
[7] C. Cirillo, A. Rusanov, C. Bell, and J. Aarts, Phys. Rev. B **75**, 174510 (2007).

СПИНОВЫЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ НА ОСНОВЕ МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР СВЕРХПРОВОДНИК/ФЕРРОМАГНЕТИК

[1]Кушнир В.Н., [2]Федорова Е.Л.

[1]Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
220013 Минск, ул. П. Бровки, 6
[2] Белорусский национальный технический университет
220013 Минск, пр. Независимости, 65

Суть эффекта «спинового переключателя», предсказанного в работах [1, 2] (см. также [3]) для трехслойных структур ферромагнетик(F_1)/сверхпроводник(S)/ферромагнетик(F_2) и обнаруженного на эксперименте (список экспериментальных работ приведен в [4]), состоит в неравенстве критических температур перехода в сверхпроводящее состояние структур с параллельными (F /S/F) и антипараллельными (F /S/F) осями квантования спина в соседних ферромагнитных слоях. Величина эффекта составляет порядка 10 мК при толщине S-слоя, d_S, порядка нескольких длин когерентности в сверхпроводящем материале ξ_S, и порядка 1-2 К – для тонких S-слоев [5]; такое увеличение эффекта оказывается возможным в силу существования эффекта исчезновения сверхпроводимости в структуре F /S/F для толщин F-слоев, d_F, принадлежащих определенному интервалу значений [6, 7], [3].

Как было показано в [8, 9], многослойным структурам присущи новые эффекты, определяемые возможностью реализации спектра критических состояний сверхпроводимости с заданными свойствами. В данной работе рассматриваются структуры вида $F_0/S/F_1/\ldots/S/F_N$ (здесь N – количество S/F бислоев): регулярные (все S-слои и F-слои одинаковы по толщинам, ds и d_F, соответственно) и квазипериодические (внешние F-слои имеют половинную толщину по отношению к внутренним слоям). Полагается, что оси квантования в ферромагнитных слоях параллельны или антипараллельны заданному направлению **n**. Для таких структур рассчитывались, на основе матричного решения уравнений диффузионного предела микроскопической теории сверхпроводимости (см. [9]), критические температуры при всевозможных сочетаниях направлений $\mathbf{n}_m$ ($m = 0,\ldots, N$) осей квантования, $\mathbf{n}_m = \pm\,\mathbf{n}$. Приведем результаты расчетов для многослойных структур с параметрами, близкими к параметрам S/F системы $Nb/Pd_{81}Ni_{19}$ [8 – 10]. А именно: дебаевская частота Θ_D = 275 K, критическая температура массивного Nb T_S = 8.8 K, отношение нормальных низкотемпературных (при 10 K) удельных сопротивлений S и F слоев p = 0.29; приведенный параметр квантовомеханической прозрачности S-F границы γ_b = 0.28, характерная длина затухания и осцилляций параметра порядка в ферромагнетике (в единицах ξ_S) ζ_F = 0.5; далее, принималось условие, что энергия обменного взаимодействия E_{ex} (выраженная в Кельвинах) достаточно велика, а именно, $E_{ex} >> T_S$. При $\mathbf{n}_m = \mathbf{n}$ (для всех m) существует N собственных значений $T^{(k)}$ критической температуры, наибольшее из которых является истинной критической температурой T_c. На Рис. 1 представлены (темными символами) зависимости $T^{(k)}$ от количества бислоев N при $\mathbf{n}_m = \mathbf{n}$ для регулярных структур с толстыми S-слоями, ds = $4.7\xi_S$ (порядка 25-30 нм) и толщинами F-слоев $d_F < d_F^*$ (d_F^* – толщина 0 – π кроссовера [3]). Далее, расчеты показали, что из всех сочетаний различных $\mathbf{n}_m$ наибольшим критическим температурам соответствуют чередующиеся направления осей квантования (серые символы на Рис. 1). Как видим из Рис. 1, величина эффекта для наибольших собственных значений не зависит от количества бислоев и составляет примерно $0.01T_S$ (около 0.1 К), для остальных $T^{(k)}$ эффект переключения практически отсутствует. Заметим, что случай чередующихся направлений $\mathbf{n}_m$ на эксперименте представляется

трудноосуществимым. Для реально осуществимых конфигураций направлений осей квантования (меняются направления одного или двух внешних F-слоев по отношению к внутренним F-слоям) эффект переключения совсем незначителен.

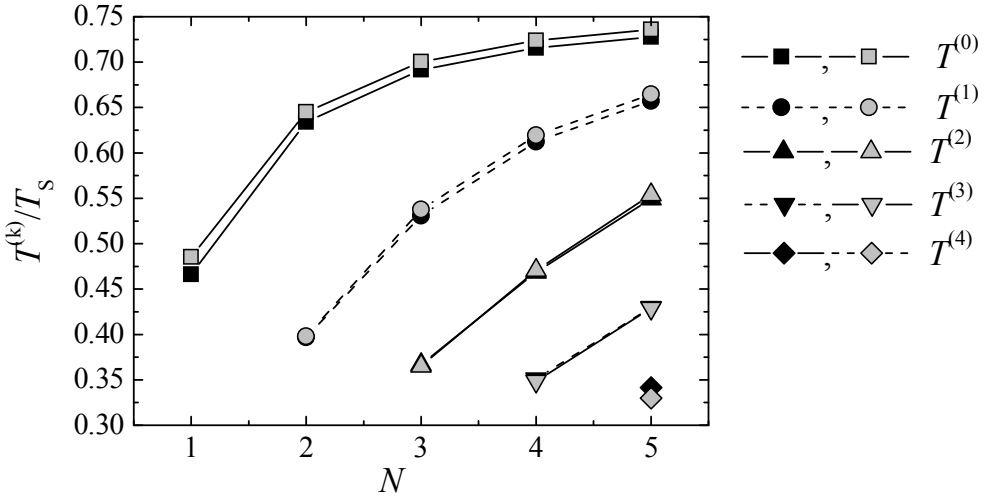


Рис. 1. Зависимость собственных значений температуры от количества бислоев регулярной S/F структуры с толщинами $d_F = 0.35\ \xi_S$ при совпадающих (темные символы) и чередующихся (серые символы) направлениях осей квантования

Далее приведем результаты расчета собственных значений критической температуры для квазипериодических структур с тонкими S-слоями. А именно, примем толщину d_S такой, что при толщинах F-слоев, превышающих некоторую величину d_F', сверхпроводимость в структуре при $\mathbf{n}_m = \mathbf{n}$ исчезает; при заданных выше параметрах и при $d_S = 3.7\xi_S$ имеем $d_F' = 0.24\xi_S$ (порядка 1.5 нм). Между тем, поворот оси квантования в любом из F-слоев или в нескольких произвольных слоях восстанавливает сверхпроводящее состояние. На Рис. 2 представлены зависимости критической температуры от количества бислоев для некоторых сочетаний направлений осей квантования (на рисунке условно обозначены стрелками) при $d_F = 0.25\xi_S$. Из рисунка видим, что наибольшими критическими температурами обладают, как и в первом случае, структуры с чередующимися направлениями $\mathbf{n}_m$; очевидно, максимальная критическая температура ($0.44\ T_S \sim 4$ K) не зависит от количества бислоев (конфигурация осей $\bar{\chi}$ повторяется с переворотом). Однако, данная конфигурация легко может быть реализована лишь в случаях трехслойной и пятислойной структур, так что для трехслойной структуры имеем два состояния переключателя, $\bar{\chi}$ ($T_c \neq 0$) и $\bar{\bar{\chi}}$ ($T_c = 0$) и для пятислойной – три, а именно: $\bar{\chi}\,\bar{\chi}$ ($T_c = 0.44\ T_S$), $\bar{\bar{\chi}}$ ($T_c = 0.39\ T_S$), $\bar{\bar{\chi}}\,\bar{\bar{\chi}}$ ($T_c = 0$). Количество возможных «формальных» состояний спинового переключателя при увеличении количества бислоев растет, однако реализованы легко могут быть лишь три, коль скоро можно задавать направление вектора намагниченности в крайних F-слоях. Так, на Рис. 2 для 3-бислойной структуры (4 F-слоя) показаны критические температуры всех шести формальных (различных) состояний; из них три реализуемых состояния $\chi\chi$, $\bar{\chi}$ и $\bar{\bar{\chi}}\,\bar{\bar{\chi}}$ обладают критическими температурами, соответственно, $0.41T_S$, $0.39T_S$ и 0. Обратим внимание на то, что эффект переключения между состояниями с ненулевыми критическими температурами

нельзя назвать слабым: для 2-бислойной структуры он составляет $0.05T_S \sim 0.45$ К, для 3-бислойной структуры – $0.02T_S \sim 0.18$ К.

Аналогичное усиление эффекта переключения может быть достигнуто и для регулярных структур уменьшением толщин S-слоев до достижения состояния исчезновения сверхпроводимости в определенном диапазоне толщин при сонаправленных векторах $\mathbf{n}_m$.

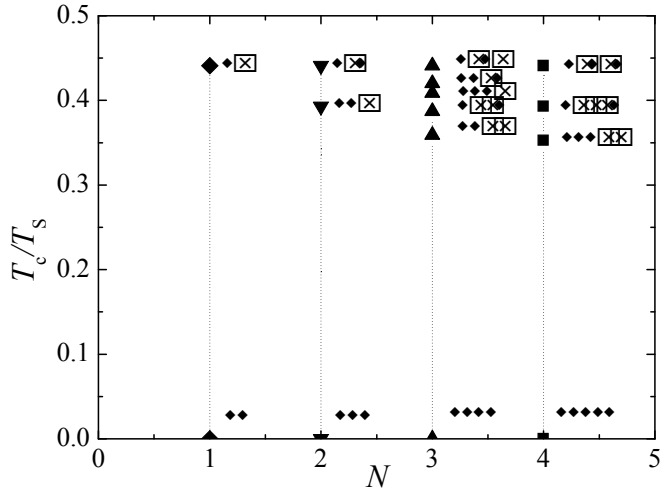


Рис. 2. Критические температуры (символы) квазипериодической S/F структуры с тонкими S-слоями и толщинами F-слоев $d_F = 0.25\ \xi_S$ при различных сочетаниях направлений (показаны стрелками) осей квантования спина в F-слоях

В заключение подчеркнем следующее: преимущество использования многослойной структуры для реализации эффекта переключения состоит не только в возможности получения трех состояний спинового переключателя вместо двух, что важно с точки зрения приложений, но и в возможности при этом в значительной степени управлять функциями состояния сверхпроводимости, а, следовательно, и токовыми состояниями [8].

Авторы выражают признательность проф. Прищепе С.Л. за полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке Министерства Образования РБ, ГПНИ «Энергоэффективность», задание 1.12.6, ГР № 20111268.

[1] L.R. Tagirov, Phys. Rev. Lett. **83**, 2058 (1999).
[2] A.I. Buzdin, A.V. Vedyayev, N.V. Ryzhanova, Europhys. Lett. **48**, 686 (1999).
[3] A.I. Buzdin, Rev. Mod. Phys. **77**, 935 (2005).
[4] Я.В. Фоминов, А.А. Голубов, Т.Ю. Карминская, М. Ю. Куприянов, Р.Г. Деминов, Л.Р. Тагиров, Письма в ЖЭТФ **91**, 329 (2010).
[5] Я.В. Фоминов, А.А. Голубов, М. Ю. Куприянов, Письма в ЖЭТФ **77**, 609 (2003).
[6] M.G. Khusainov, Yu. N. Proshin, Phys. Rev B **56**, R14283 (1997).
[7] L.R. Tagirov, Physica C **307**, 145 (1998).
[8] В.Н. Кушнир, М. Ю. Куприянов, Письма в ЖЭТФ **93**, 597 (2011).
[9] В.Н. Кушнир, Сверхпроводимость слоистых структур. Минск, БНТУ, 2010. – с. 234.
[10] D. Mancusi, E. A. Ilyina, V. N. Kushnir, S. L. Prischepa, C. Cirillo, C. Attanasio, J. Appl. Phys. **110**, 113904 (2011).

О ФАКТОРАХ ОБРАЗОВАНИЯ ВОЛНОВОЙ СТРУКТУРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Петренко А.М., Босак Н.А., Чумаков А.Н.

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
220072, Минск, пр. Независимости, д. 68, e-mail: alhand@mail.ru

В литературе неослабевающее внимание уделяется установлению и анализу факторов, влияющих на образование поверхностных структур под действием импульсного лазерного излучения (ЛИ). Анализ неустойчивости поверхности расплава, обусловленной зависимостью коэффициента поверхностного натяжения от температуры дан в [1]. В [2] рассмотрено влияние неустойчивости фазовых переходов первого рода, плавления и испарения. В [3] предложен механизм термоэлектрической неустойчивости. В то же время влияние на морфологию поверхности мишени инициированных ЛИ процессов в окружающей ее атмосфере не рассматривалось. Не рассматривалось также возможное влияние ударных волн, генерируемых лазерной плазмой. По-видимому, это обусловлено следующим обстоятельством. Согласно всем известным результатам численных расчетов взрыва с противодавлением после удаления головной ударной волны от области взрыва в центре образуется расширяющаяся зона покоя. В ней массовая скорость равна нулю, а давление равно равновесному. Казалось бы, влияние на структуру поверхности динамики плазмы оптического пробоя можно не учитывать. Однако выполненные нами эксперименты по исследованию ударных волн, генерируемых при оптическом пробое [4], выявили картину, качественно отличающуюся от результатов газодинамических расчетов. Выяснилось, что зона покоя отсутствует. Имеют место долго не затухающие колебания, оказывающие влияние на всю область газодинамического течения. Это указывает на сложные процессы трансформации ударно-волнового возмущения в широкодиапазонное акустическое излучение. При этом возможны процессы образование вторичных расходящихся (РУВ) и сходящихся (СУВ) ударных волн в горячей области пробоя и переноса ими энергии и массы.

В связи со сказанным выше нами были проведены экспериментальные исследования по импульсному воздействию лазерного излучения на плоскую поверхность мишеней из ряда материалов (Bi, Pb, In, Al, латунь, нержавеющая сталь, Ti) с целью выяснения особенностей формирования волновой структуры в лазерно-модифицированной области.

Эксперименты проводились как в вакуумной камере с остаточным давлением $2\ 10^{-2}$ Торр, так и в воздухе при нормальных условиях. Использовался импульсный YAG:Nd^{3+}-лазер в квазинепрерывном режиме. Длина волны излучения λ=1.060 мкм, длительность импульса τ = 200 мкс, энергия E = 290 мДж. Луч лазера гауссовского профиля направлялся по горизонтали и фокусировался на вертикальной поверхности мишени сферической двояковыпуклой линзой с длиной фокуса 60 мм в пятно диаметром 0.2 мм. Плотность мощности в пятне облучения $q = 4.6\ 10^6$ Вт/см^2. Мишени имели форму прямоугольных пластинок с размерами 10x10x1 мм и шлифованную лицевую поверхность.

Образовавшиеся в результате лазерного воздействия области эрозии мишеней изучались под микроскопом и фотографировались цифровой фотокамерой. Несмотря на различие теплофизических свойств исследованных материалов, морфология поверхности облученных мишеней оказалась сходной. Поэтому ниже приводятся фотоснимки для латуни как наиболее характерные и ярко выраженные. Они были получены в Отделе аналитических и спектральных измерений Института физики НАНБ с помощью ИК-микроскопа

“Continuum” производства фирмы Termo Fisher Scientific, США. Фотоснимки сгруппированы в рисунки 1 и 2 соответственно экспериментам в вакууме и воздухе.

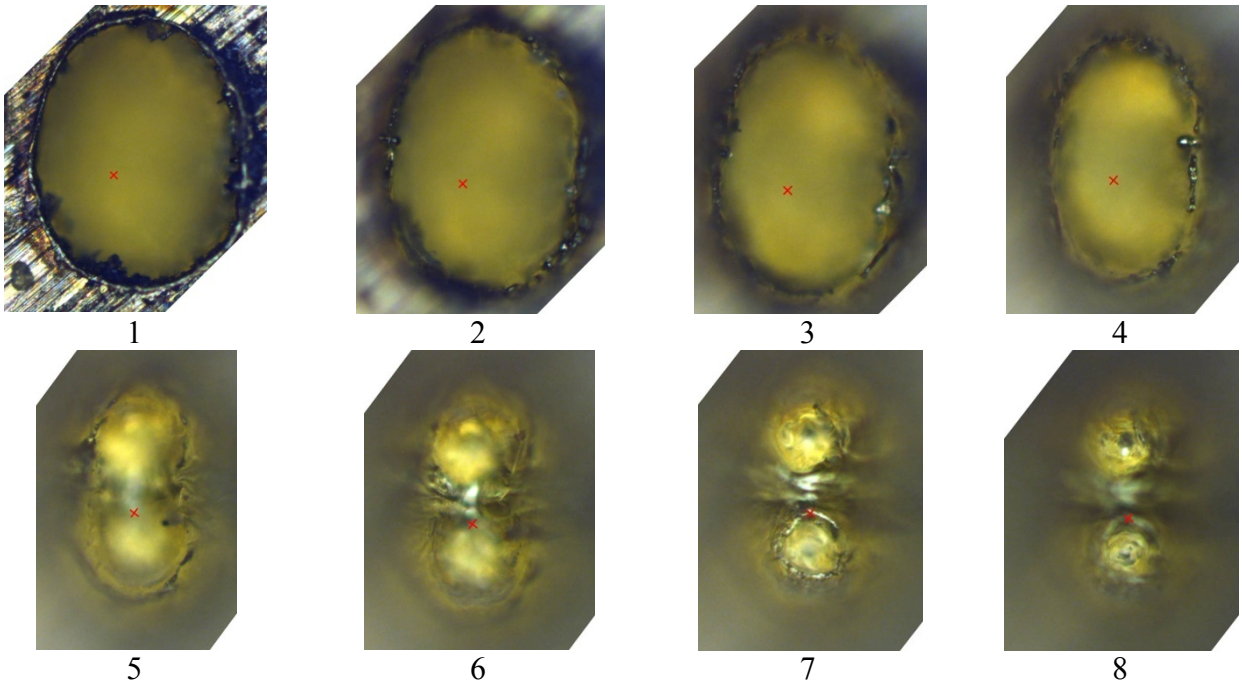


Рисунок 1 – Волновая структура на поверхности и в глубине кратера (вакуум)

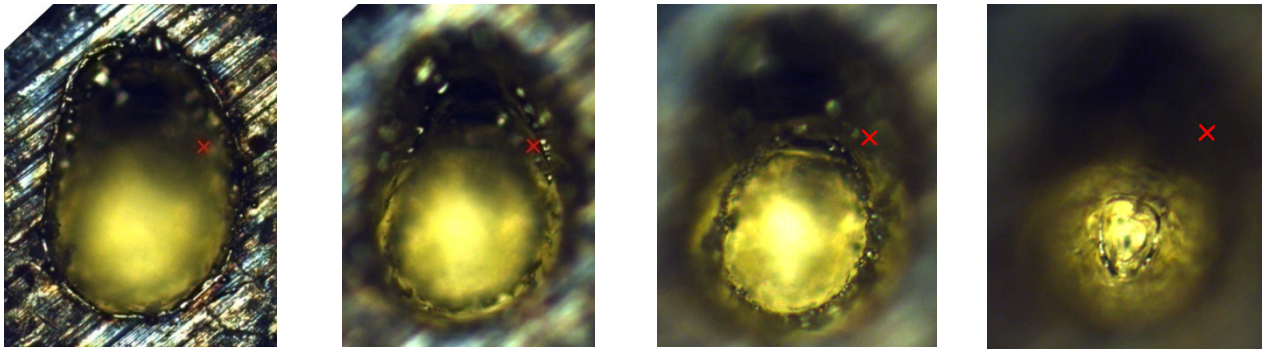


Рисунок 2 – Волновая структура на поверхности и в глубине кратера (воздух)

На рисунках: 1 - внешний вид кратера, 2 и т.д. – волны на его стенках, выявленные по мере перемещения фокуса микроскопа вглубь. Видно, что и в вакууме, и в воздухе волны расплава у края кратера овальны, вытянуты по вертикали. В его глубине волновая структура образует конфигурацию восьмерки – две системы концентрических окружностей, разнесенные по вертикали.

Объяснить образование полученной волновой структуры только теплофизическими свойствами расплава невозможно. Невозможно также объяснить ее аберрацией используемой нами сферической линзы, поскольку обусловленные этим искажения гауссова профиля луча симметричны относительно ее оптической оси.

Различия между рисунками позволяют предположить значительное влияние на формирование волновой структуры светоиндуцированного дрейфа (СИД) [5] в парах

мишени, поскольку его проявление сильно зависит от плотности буферного газа. При этом формирование кратера и структуры волн расплава можно представить следующим образом.

В начале воздействия материал в пятне облучения плавится и испаряется. Происходит образование кластеров при конденсации в факеле паров мишени. Сила тяжести ортогональная пучку ЛИ создает градиент плотности, параллельный поверхности мишени. СИД приводит к росту концентрации невозбужденных частиц пара внутри лазерного пучка и к выталкиванию наружу возбужденных частиц [5]. Существенное превышение числа невозбужденных частиц пара над возбужденными при совместном действии силы тяжести и СИД приводит к формированию овальной сердцевины парового факела повышенной плотности, вытянутой по вертикали. Показатель преломления n однозначно связан с плотностью ρ, поэтому форма пятна облучения на поверхности мишени, как и область энерговыделения, трансформируется в овальную. В итоге формируется овальный кратер.

С повышением плотности мощности ЛИ происходит оптический пробой в парах. Приповерхностное плазмообразование при этом носит периодический характер, прерываясь экранировкой мишени плазмой и возобновляясь под действием СУВ, приводящих к росту поглощения в парах. Представленная на рис. 1 (снимки 1 – 5) и на рис. 2 (снимки 1, 2) структура волн застывшего расплава обусловлена транспортными свойствами последовательности РУВ, генерированных последовательными актами пробоя. Каждая волна расплава останавливается там, где перемещающая ее РУВ распадается на расходящуюся и сходящуюся акустические волны из-за акустической дисперсии.

На спаде импульса лазерного облучения процесс испарения мишени сопровождается усилением эмиссии кластеров и частиц конденсированной дисперсной фазы с ее поверхности [6]. За счет этого в центре эрозионного факела возрастает количество возбужденных частиц. В этих условиях СИД обеспечивает снижение ρ и n в центре эрозионного факела и возрастание ρ и n на его периферии в направлении вертикальной оси.

Это приводит к распаду пятна облучения на две части, разнесенные по вертикали. Соответственно на две подобласти распадается и область пробоя. В них возобновляется описанный выше импульсно-периодический процесс генерации УВ, следы которого зафиксированы в виде двух систем концентрических колец застывшего расплава (рис.1, снимки 6 – 8), приводящий, в конечном счете, к формированию двойного кратера. На рис. 2 также показано формирование двойного кратера. Однако волновая структура видна только в нижней части кратера (снимки 3 и 4). По-видимому, асимметрия проявления эффектов СИД в условиях повышенной плотности буферного газа (воздух) обусловливает более высокую плотность эрозионного факела в нижней части кратера, приводящую к смещению фокуса луча вниз по вертикали.

Таким образом, при однократном импульсном лазерном воздействии на металлы выявлена оригинальная волновая поверхностная структура в форме восьмерки в образующемся кратере. В качестве вероятных причин формирования таких волновых структур могут рассматриваться влияния светоиндуцированного дрейфа и ударных волн в лазерной плазме.

Авторы благодарят м.н.с. Горбачеву А..Н. за помощь в получении фотоснимков.

[1] Е.Б. Левченко, А.Л. Черняков. ЖЭТФ **81**, 202 (1981).
[2] А.А. Самохин. Труды ИОФАН **13**, 3 (1988).
[3] И.В. Иоффе, Е.Д. Эйдельман. Письма в ЖТФ **15**, 9 (1989).
[4] А.Н. Чумаков, А.М. Петренко, Н.А. Босак. ИФЖ **76**, 89 (2003).
[5] Ф.Х. Гельмуханов. Автометрия 1, 49 (1985).
[6] R.F. Wood, J.N. Leboeuf, K.R. Chen at al. J. Appl. Surf. Sci. **127-129**, 151 (1998).

ПЕРВОЕ КРИТИЧЕСКОЕ ПОЛЕ МЕТАЛЛООКСИДОВ ИТТРИЯ С РАЗЛИЧНОЙ ПЛОЩАДЬЮ СЕЧЕНИЯ

Милошенко В.Е., Шушлебин И.М.

Воронежский государственный технический университет,
Россия, Воронеж, Московский пр-кт, 14,
e-mail: shushlebin@mail.ru

До настоящего времени во многом остается неясным влияние формы и размеров керамического ВТСП на измеряемую экспериментально величину первого критического поля (зарождения в гранулах вихрей Абрикосова). Особый интерес представляют сообщения об отсутствии различимого проявления размагничивания. В работе [1] сообщалось, в образцах металлооксидов иттрия сравнимых геометрических размеров, изготовленных из перекристаллизованной и обычной керамик, эффект размагничивания обнаружился только для первой.

С целью установления возможности такого поведения изучались ВТСП $YBa_2Cu_3O_y$, которые были получены по обычной керамической технологии. Температура синтеза и отжига 940 ^{O}C (продолжительность 6 часов с последующим медленным остыванием в печи). Изменялось давление компактирования: 5, 10 и 20 МПа. Температура окончания сверхпроводящего перехода около 90 К, ширина перехода 2-3 К.

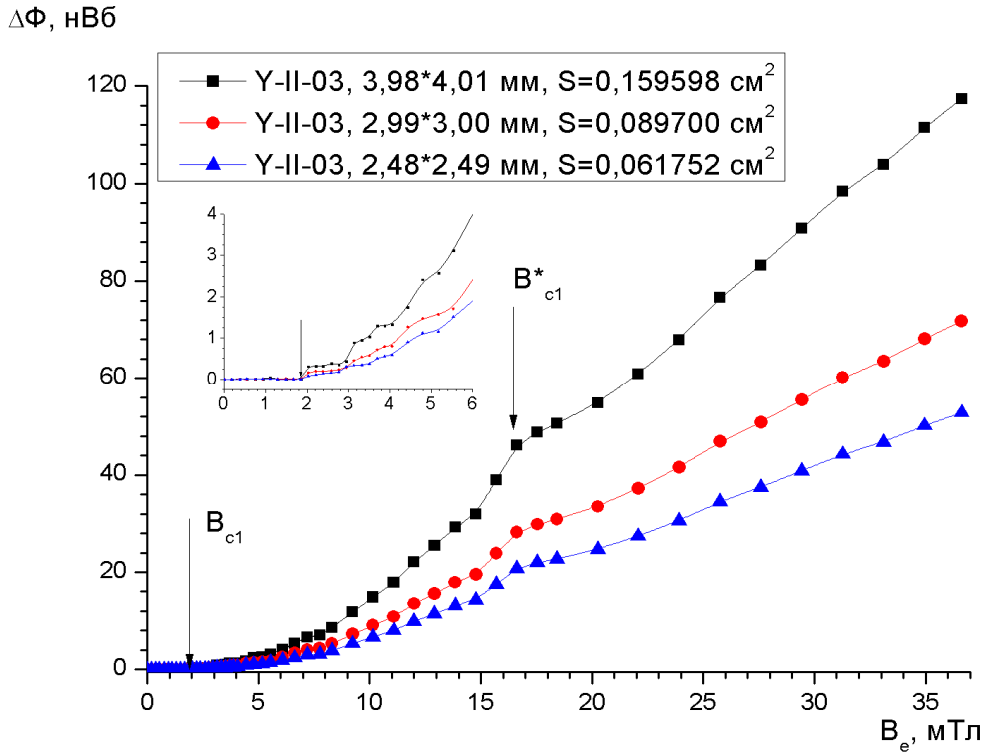
Исследования в магнитных полях выполнены методом [2], позволяющим определить поле зарождения вихрей Абрикосова. В экспериментах измерялась величина магнитного потока в ВТСП. Чувствительным элементом служила измерительная катушка из 300-500 витков тонкого (0.07 мм) медного провода, плотно намотанная на образец в форме параллелепипеда длиной 20 миллиметров различного сечения. При измерениях магнитного потока, магнитное поле, параллельное оси образца, создавалось соленоидом низкотемпературного зонда. Величина такого поля B_e устанавливалась регулировкой тока источника питания. При замыкании цепи разворачивалось поле заданной величины. Известные значения сопротивления и индуктивности соленоида позволили оценить порядок время релаксации τ 10^{-4} сек. Следовательно, время развертки поля определяется временем замыкания ключа ~10^{-1} сек. Наводимая ЭДС индукции регистрируется, усиливается и интегрируется электронным микровеберметром, обеспечивающем разрешение по потоку до 10^{-9} Вб (в пересчете на один виток). Погрешность измерения не превышала 0.5%. Рабочая температура составляла 78К.

Результаты исследования керамик представлены на рисунке (на примере полученной с давлением компактирования 10 МПа). Как и ожидалось, до некоторого значения поля величина магнитного потока увеличивалась линейно. Магнитный поток изменялся лишь в измерительной катушке и порах керамики, не проникая в экранированные области (гранулы) ВТСП. Начиная с некоторого значения прикладываемого поля, зависимость становится существенно нелинейной. Это значение поля согласно [2] и есть первое критическое поле гранул B_{c1} – поле зарождения у поверхности гранул вихрей Абрикосова. Данный процесс наблюдается во всех изученных образцах.

Продление линейного участка позволяет провести графическое вычитание с определением $\Delta\Phi$ – изменения магнитного потока в ранее экранированных областях сверхпроводника.

С дальнейшим ростом внешнего магнитного поля, т.е. при $B_e > B_{c1}$ наблюдалась сложная картина, обусловленная действием поверхностного барьера на появившиеся вихри

Абрикосова. При этом в иттриевых металлооксидах, полученных с давлением компактирования P = 5 МПа зависимость магнитного потока $\Phi(B_e)$ обладает ступенчатым изменением, насчитывая до пяти «ступенек» в непосредственной окрестности первого критического поля (показана на вставке к рисунку). В керамиках, полученных с давлением P = 10 МПа (см. вставку) и 20 МПа имеем здесь более плавный ход зависимости. В целом же кривые обладают хорошо известной формой, позволяя определить как первое критическое поле B_{c1}, так и связанное с преодолением вихрями Абрикосова поверхностного барьера поле перегрева B^*_{c1}.



Рассмотрим результаты экспериментов с изменением площади сечения образца. Величина B_{c1} оказалась зависящей от давления компактирования (в широких пределах 1.2 – 2.5 мТл), но при этом не зависит от площади сечения образца в приведенных на рисунке пределах размеров иттриевого ВТСП. Отметим, что в использованных пределах изменений величины сечения, все образцы можно считать одинаково «тонкими». Однако для текстурированных материалов близкого размера влияние наблюдалось [1], что согласуется с традиционными представлениями о факторе размагничивания сверхпроводников [3].

Необычное поведение изученных керамических материалов, на наш взгляд, связано с проникновением магнитного поля (величиной ниже критического поля гранул) в межгранульное пространство сверхпроводника. В результате вблизи внешней поверхности металлооксида не возникают достаточные для экспериментального различия эффекта размагничивания изменения магнитного поля.

Авторы выражают благодарность И.И. Соломахиной и М.Н. Авдееву за помощь при проведении исследований.

[1]И.М.Шушлебин, О.В.Калядин. Вестник ВГТУ,**3**,№8**,** 78 (2007).
[2]В.Е. Милошенко, И.М. Шушлебин. Сверхпроводимость: физика, химия, техника, **5**, 1447 (1992).
[3]**Э.** Линтон. Сверхпроводимость. Мир, М. (1971), 262 с.

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ДВИЖЕНИЯ ДИСЛОКАЦИЙ В ПРОЦЕССЕ МАГНИТНОГО ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ В БЕРИЛЛИИ

Курек Е.И., Курек И.Г., Олейнич-Лысюк А.В., Раранский Н.Д.

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,
58000, Украина, г. Черновцы, ул. М. Коцюбинского 2, e-mail: lena_kurek@mail.ru

При исследовании упругих и неупругих свойств диамагнитного магнийтермического бериллиевого конденсата (МТК Be) в слабом постоянном магнитном поле (СПМП) был зафиксирован прямой магнитопластический эффект (МПЭ) [1]. Уменьшение эффективного модуля сдвига (G_{ef}) и возрастание внутреннего трения (Q^{-1}) имело место не только в СПМП, но и через определенное время после магнитного воздействия. В данной работе мы попытались проанализировать скорости движения дислокаций в диамагнитном бериллии для выяснения особенностей их поведения после магнитной обработки.

Поликристаллы МТК Be (99,95% Be) 3 раза обрабатывали СПМП с индукцией в интервале ~0,005 – 0,04Т в течение одинаковых промежутков времени. Температурные зависимости упругих (G_{ef}) и неупругих (Q^{-1}) свойств МТК Be измеряли до, во время и после обработки магнитным полем.

На рис. 1 представлена эволюция во времени температурных зависимостей V_{afef}/V_0 после третьей экспозиции в СПМП, рассчитанные по методике [1, 2], где V_{afef} – скорость движения дислокаций в Be после третьей обработки магнитным полем, а V_0 – скорость движения дислокаций до воздействия поля на образец.

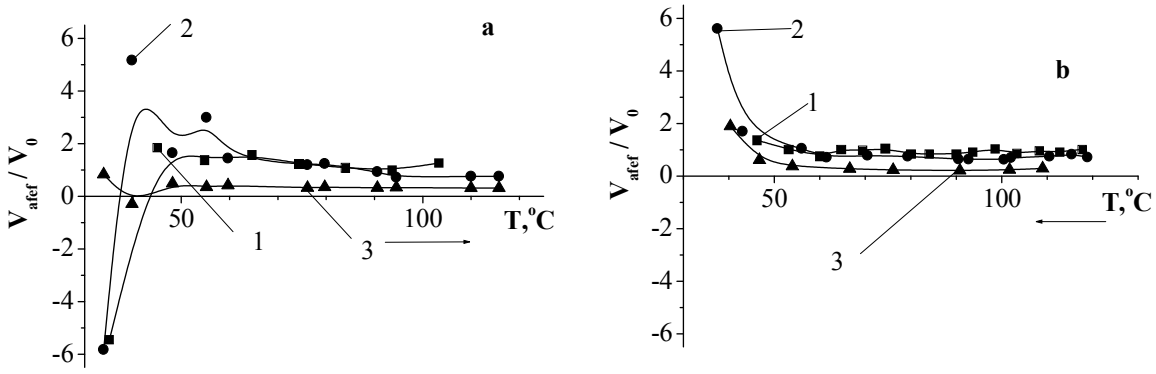


Рисунок 1 – Температурные зависимости отношения скоростей движения дислокаций V_{afef}/V_0 при нагревании (a) и при охлаждении (b) через 120 часов (1); 1080 часов (2) и 2136 часов после третьего (3) магнитного воздействия.

С повышением температуры отношения скоростей резко возрастают из отрицательной области температур в положительную и достигают максимума в районе $40-50°C$, после чего плавно уменьшаются, оставаясь все время выше единицы (рис.1a, кр.1,2). Отметим, что приблизительно через 2100 часов после последнего магнитного воздействия (рис. 1a, кр. 3)

отношения скоростей движения дислокаций становится значительно меньше единицы во всей исследованной области температур.

Поведение кривых V_{afef}/V_0 при охлаждении (рис. 1b) схоже с поведением этих зависимостей при нагревании: охлаждение ниже $50°C$ приводит к увеличению отношения скоростей движения дислокаций.

Следовательно, в процессе магнитного последействия открепление дислокаций, которое имело место в магнитном поле (прямой МПЭ) заменяется их закреплением, причем большим, чем до воздействия МП, так как после 2100 часов старения без поля V_{afef}/V_0 меньше единицы. Однако, закрепление это оказывается температурно-неустойчивым – при понижении температуры ниже $50°C$ V_{afef}/V_0 снова становится больше единицы.

Эмпирически мы подобрали зависимости (1) и (2), которые хорошо описали экспериментальные данные (рис. 2):

$$\frac{V_{afef}}{V_0}(T) = C_1\left(\frac{T}{36{,}8}-1\right)^{-\frac{1}{3{,}3}} \log_2\{C_2\left(\frac{T}{36{,}9}-1\right)^{\frac{1}{3{,}3}} \log_6[C_3\left(\frac{T}{36{,}9}+1\right)]\}e^{\frac{T}{450}} - C_4, \text{– нагревание} \quad (1);$$

$$\frac{V_{afef}}{V_0}(T) = C_1'\left(\frac{T}{30{,}1}-1\right)^{-\frac{1}{6}} \log_2\{C_2'\left(\frac{T}{34{,}1}-1\right)^{-\frac{1}{3}}\left(\log_2\frac{T}{30{,}1}+C_3'\right)]\}e^{\frac{T}{230}} - C_4', \text{– охлаждение} \quad (2)$$

где C_i, C_i', $(i=1..4)$ – подгоночные параметры.

Формулы (1) и (2) указывают на наличие нескольких механизмов движения дислокаций, причем механизм, который описывается экспоненциальной зависимостью, включается в области температур $40-60^{\circ}C$.

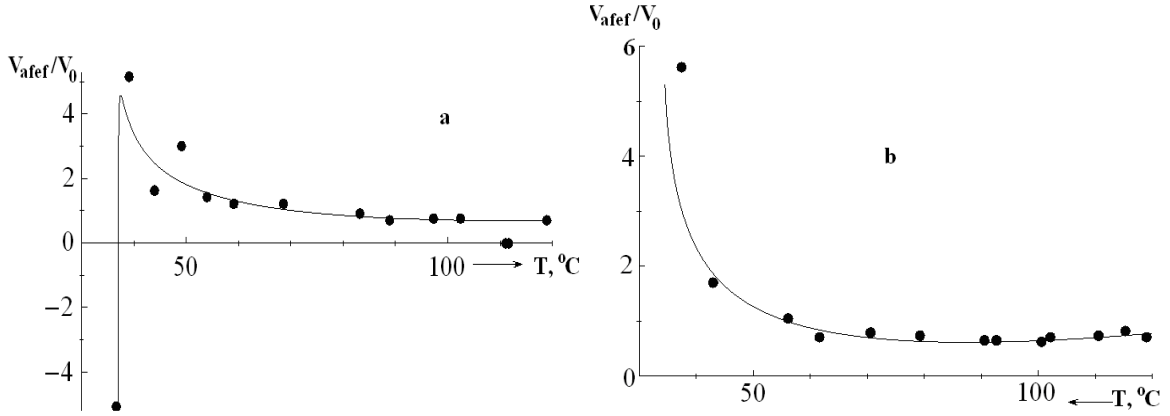


Рисунок 2 – Температурные зависимости отношения скоростей движения дислокаций V_{afef}/V_0 при нагревании (a) и при охлаждении (b) через 1080 часов после третьего магнитного воздействия. Маркеры – экспериментальные данные, а непрерывные линии – аналитические кривые, построенные по эмпирическим формулам (1) и (2).

Известно, что скорость движение дислокаций под действием напряжений можно представить следующей зависимостью:

$$V_d = V_s \exp(-\frac{A}{\tau T}), \quad (3)$$

где V_d – скорость дислокаций в кристалле, V_s – скорость звука в исследованном кристалле, A – постоянная материала, а τ – касательные напряжения.

Немонотонный характер температурных зависимостей V_{afef}/V_0 можно попытаться объяснить, заменив в формуле (3) касательные напряжения на термические. Учитывая сильную анизотропию бериллия (гексагональный поликристалл) следует ожидать возникновение в нем значительных термических напряжений, обусловленных анизотропией коэффициентов линейного расширения (σ_α), структурными превращениями, протекающими в этой области температур при деформации ($\sigma_{ст}$), внутренними напряжениями, возникающими в областях залегания дефектов, например, на стыках зерен ($\sigma_{вн}$):

$$\sigma_T = \sigma_{ст} + \sigma_\alpha + \sigma_{вн} \qquad (4)$$

Оценка скорости движения дислокаций по формуле (3), с учетом только термических напряжений, связанных с анизотропией коэффициентов линейного расширения $\sigma_\alpha = 70 МПа$ [3] показала, что отношение скоростей движения дислокаций в Be, обусловленное этими напряжениями, становится существенным только после 500 К (рис.3).

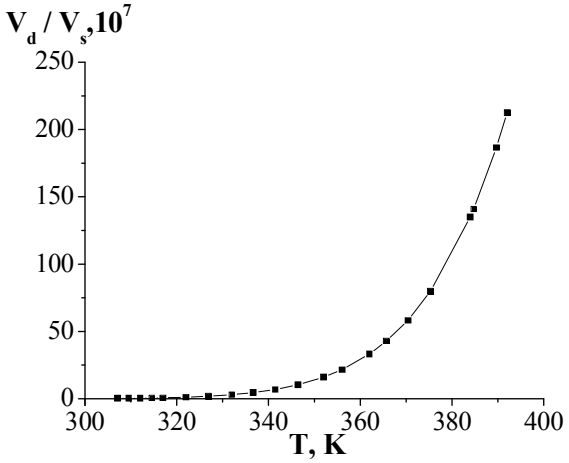


Рисунок 3 – Температурная зависимость отношения скорости движения дислокаций к скорости звука в МТК Be, рассчитанная по формулу (3).

Следовательно, ускорение дислокаций в Be в процессе старения без магнитного поля при изменении температуры в области $40-60^\circ C$ обусловлено иными причинами.

Таким образом, в работе показано, что в МТК Be скорости движения дислокаций после магнитного воздействия немонотонно изменяются со временем старения и температурой. Обнаружено аномальное возрастание скорости движения дислокаций через определенное время после магнитного воздействия, изучение которого требует дополнительных исследований.

[1] Курек Е.И., Олейнич-Лысюк А.В., Раранский Н.Д. Письма в ЖТФ **37,** 1 (2011).
[2] Олейнич-Лысюк А. В., Раранский Н. Д. ФТТ **54**, 417 (2012).
[3] Стронгин Б. Т., Ткаченко В. Г., Олейнич А.В., Лашук Н. К. ФММ В. **11,** 187 (1990).

ЭФФЕКТЫ ПРОТЕКАНИЯ СВЕРХТОКА В КОМПОЗИТАХ СВЕРХПРОВОДНИК – ФЕРРОМАГНИТНЫЙ МЕТАЛЛ

Кононенко В.В., Таренков В.Ю., Дьяченко А.И., Криворучко В.Н.

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
vkkononenko@gmail.com

В широком температурном интервале исследованы транспортные характеристики композита, состоящего из сверхпроводника MgB_2 и нанопорошка ферромагнитного металла $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ (LCMO) с различным объемным содержанием магнитной примеси. Полученный результат показывает возможность реализации на границе сверхпроводник – манганит спин – активированной поверхности, допускающей свободное прохождение куперовских пар с s – волновой симметрией параметра порядка через ферромагнетик с 100% – ной спиновой поляризацией носителей.

Введение

В настоящей работе анализируется возможность протекания сверхтока в композитах сверхпроводник MgB_2 – ферромагнитный металл $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ (LCMO). Манганит LCMO – половинный металл, в котором на уровне Ферми присутствуют электроны только с одним направлением спина. Исследование механизма протекания тока в системах сверхпроводник - ферромагнетик представляет интерес с точки зрения изучения эффекта близости [1], который может найти применение в приложениях спиновой электроники и наноэлектроники. Одним из важных экспериментов для подтверждения реализации эффекта близости между синглетным (S) сверхпроводником и манганитом LCMO - это измерения критических параметров композита $MgB_2 - LCMO$ в условиях высокого гидростатического давления. Влияние давления проявляется в изменении критических параметров сверхпроводника, в частности изменении критической температуры, энергетической щели и критического тока. Эти

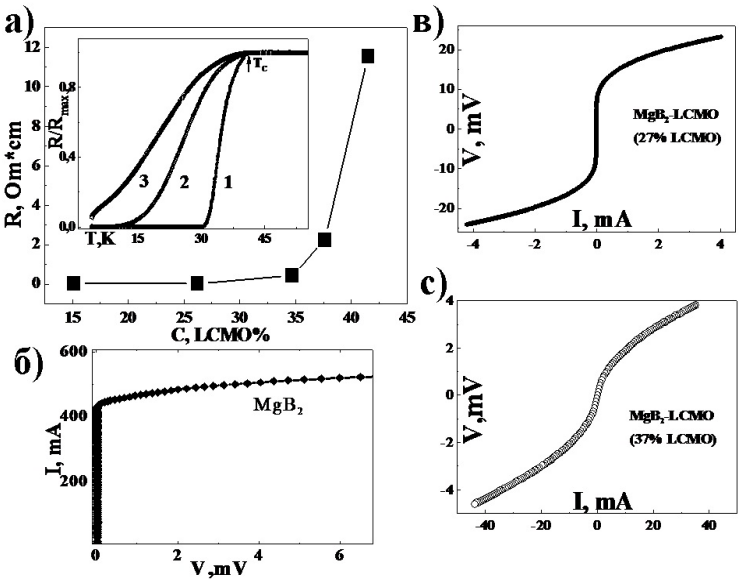


Рис. 1 а) Зависимость удельного сопротивления композита от объемного содержания LCMO. На вставке показаны температурные зависимости сопротивлений 1) MgB_2; 2) MgB_2 – LCMO (27% LCMO); 3) MgB_2 - LCMO (34% LCMO). б, в, с) Вольтамперные характеристики композитов MgB_2 (б), MgB_2- LCMO с 27% содержанием LCMO (в) и MgB_2- LCMO с 34% содержанием LCMO (с).

изменения отражаются и на характеристиках слабосвязанных контактов и возможных эффектов близости.

1. Исследование транспортных характеристик композита $MgB_2 - LCMO$**.**

Исследуемые образцы представляли собой механическую смесь порошка MgB_2 ($T_C = 39K$) с размерами гранул $d = 5\text{-}10$ мкМ и нанопорошка LCMO ($T_C = 250K$), средний размер частиц $d = 8\text{-}10$ нМ. После тщательного перемешивания образцы в виде пластинок с размерами $0{,}1 \times 1 \times 8$ мм^3 прессовались под давлением 50 kBar без дополнительной термообработки, что исключало возможность роста наногранул и химической связи компонент. На рис.1а приведена зависимость удельного сопротивления композита MgB_2 – LCMO от объемного содержания LCMO при температуре $T = 300K$. Быстрое изменение удельного сопротивления образца происходит в районе 25%-ти объемной концентрации LCMO. Температурный ход сопротивления для чистого MgB_2 и композита $MgB_2 - LCMO$ (27%-ти и 34%-ти объемного содержания LCMO) представлен на вставке рис. 1а. На рисунке видно, что 27%-ная добавка LCMO существенно уширяет резистивный сверхпроводящий R(T) переход композита по сравнению с образцом чистого MgB_2. Сопротивление образца с тридцатью четырьмя процентами нанопорошка LCMO в MgB_2 остается конечным во всем исследуемом интервале температур, хотя начало R(T) перехода совпадает с началом перехода чистого MgB_2. Такое поведение температурной зависимости образцов связано, по всей видимости, с существенно различным размером гранул сверхпроводника и манганита, поскольку объемное содержание LCMO в композите далеко от перколяционного предела MgB_2. Можно предположить, что нанограпулы LCMO ведут себя подобно жидкости, обтекающей значительно большие по размеру гранулы MgB_2 и даже при малых концентрациях LCMO происходит разрыв перколяционного кластера по MgB_2. Отметим, что температурные зависимости сопротивления снимались при величинах измерительных токов, не влияющих на форму R(T) перехода.

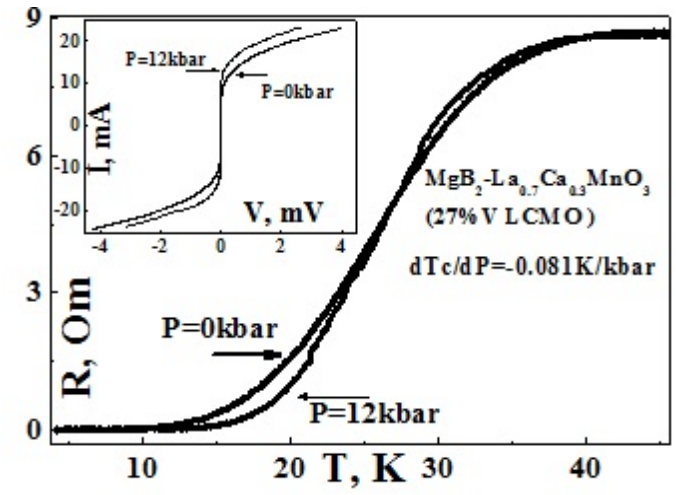


Рис.2 Влияние давления на сверхпроводящий R(T) переход композита MgB_2 – LCMO (27% LCMO). На вставке влияние давления на вольтамперную характеристику композита MgB_2 -LCMO.

Различными оказались и вольтамперные (ВАХ) характеристики композитов $MgB_2 - LCMO$ и MgB_2 (рис.1 а, б, в). Вольтамперная характеристика (I(V))композита MgB_2 соответствует I(V) зависимости сверхпроводника второго рода. Иная ситуация наблюдается для композитов $MgB_2 - LCMO$. Если при 27% LCMO наблюдается критический ток, то для 34% LCMO вольтамперная характеристика не демонстрирует критический ток и имеет форму, характерную для среды из слабосвязанных контактов, демонстрирующую избыточный ток ВАХ.

2. Влияние давления на протекание сверхтока в композитах ферромагнетик - сверхпроводник

Для изучения влияния высоких гидростатических давлений (P) на критические параметры исследуемого композита были проведены эксперименты с давлением. Исследовались транспортные характеристики композита MgB_2 - LCMO с 27% LCMO под давлением $0\,kBar$ и $12\,kBar$ (рис.2). Начало сверхпроводящего перехода для образцов композита при $P = 0\,kBar$ практически совпадало с переходом MgB_2 ($T \approx T_C(MgB_2)$)[2]. Приложение давления $P = 12\,kBar$ уменьшало сопротивление композита и сдвигало начало сверхпроводящего перехода в сторону низких температур со скоростью $dT_C/dP = -0.081\,K/kBar$, что близко к значению dT_C/dP для MgB_2 [2]. А сверхпроводящее состояние композита в R(T) под давлением наступало раньше со скоростью $dT_C/dP = 0.166\,K/kBar$ (рис. 2).

Вольтамперная характеристика композита $MgB_2 - LCMO$ с 27% LCMO (вставка рис. 2) демонстрирует рост критического тока, в то время как для образца MgB_2 под действием давления наблюдался рост сопротивления и падение критического тока, что соответствует реакции сверхпроводника II рода с электрон-фононным механизмом спаривания. Такое поведение для системы S - N - S контактов под давлением характерно для случая усиления эффекта близости под влиянием давления. Отметим, что N - металлом является ферромагнитный половинный металл. Тогда куперовская пара с s - волновой симметрией параметра порядка не может беспрепятственно проникнуть через ферромагнетик LCMO без разрушения. Т. е. интерфейс между LCMO – MgB_2 должен представлять собой спин - активированную границу, где возможно образование куперовских пар [3,4].

Выводы

Таким образом, приведенные эксперименты показывают, что в композитах MgB_2 – LCMO реализуется режим протекания сверхтекучей компоненты тока через половинный металл LCMO, у которого на поверхности Ферми имеются электроны с одним направлением спина. Это доказывает, что интерфейс между LCMO – MgB_2 представляет собой спин − активированную область [5-7], при прохождении через которую куперовские пары с s − волновой симметрией параметра порядка приобретают триплетные корреляции (p − волновая симметрия параметра порядка), обеспечивающие протекание сверхтока через ферромагнитный половинный металл.

[1] M. Kasai, Y. Kanke, T. Ohno, Y. Kozono, J. Appl. Phys., **72**, 11 (2012).
[2]C. Buzea, T. Yamashita, Sience & Technology, cond-mat/0108265 (2001).
[3]T. Lofwander, R. Grein, M. Eschrig, Phys. Rev. Lett. **105**, 207001 (2010).
[4]В. Ю. Таренков, А. И. Дьяченко, В. Н. Криворучко, ЖЭТФ, т. **120**, №1 (2001).
[5] J. Linder, A. Sudbø, T. Yokoyama, R. Grein, Phys. Rev., B **81**, 214504 (2010).
[6] Y. Tanaka, M. Sato, N. Nagaosa et al., J. Phys. Soc. Jpn., **81**, 011013 (2012).
[7] F. Hübler, M. J. Wolf, T. Scherer, D. Wang et al., Phys. Rev. Lett., **109**, 087004 (2012).

МОРФОЛОГИЯ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ БЕРИЛИЕВОЙ БРОНЗЫ, ЛЕГИРОВАННОЙ АТОМАМИ ХРОМА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

[1]Ласковнев А.П., [2]Черенда Н.Н., [1]Басалай А.В., [2]Углов В.В., [2]Анищик В.М., [3]Асташинский В.М., [3]Кузьмицкий А.М.

[1]ГНУ "Физико-технический институт НАН Беларуси" (220141, Минск, ул. Купревича, 10, Беларусь, anna.basalay@mail.ru)

[2] Белорусский государственный университет (220030 Минск, пр. Независимости 4, Беларусь, cherenda@bsu.by)

[3] Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси (220072, Минск, ул. П. Бровки 15, Беларусь, ast@imaph.bas-net.by)

Одним из перспективных способов модификации свойств поверхностного слоя материалов является воздействие компрессионных плазменных потоков (КПП). Взаимодействие плазменного потока с системой “покрытие-подложка” характеризуется протеканием процессов нагрева, до температуры, превышающей температуру плавления, жидкофазного перемешивания и сверхбыстрого охлаждения (до 10^7 К/с), определяющих формирование структуры поверхностного слоя. Комбинированный способ обработки, заключающийся в предварительном нанесении на поверхность мишени покрытия металла и последующем воздействии КПП на данную систему, позволяет эффективно легировать поверхностные слои обрабатываемого материала элементами покрытия и плазмообразующего вещества на глубину до нескольких десятков микрометров [1].

Целью работы являлось исследование зависимости концентрации легирующего элемента и морфологии поверхностного слоя образцов бериллиевой бронзы, легированной атомами хрома, от режимов воздействия КПП: от количества импульсов и плотности поглощенной энергии за один импульс. Исследование данной системы связано с необходимостью улучшения механических свойств [2] и трансформации структуры бронзы за счет легирования и сверхбыстрой закалки поверхностного слоя с сохранением физических свойств объема материала (электро- и теплопроводности).

В качестве объекта исследования использовались образцы бериллиевой бронзы БрБ2 (состав в вес.%: 0,15 Fe; 0,15 Si; 0,2-0,5 Ni; 0,15 Al; 0,005 Pb; 1,8-2,1 Be). На поверхность образцов наносилось покрытие хрома методом вакуумного катодно-дугового осаждения (ток горения дуги 100 А, напряжение смещения 120 В, время нанесения 10 мин). Обработка системы покрытие-подложка компрессионными плазменными потоками (КПП) азота осуществлялась в газоразрядном магнитоплазменном компрессоре (МПК) компактной геометрии. Длительность разряда составляла ~ 100 мкс. Плотность энергии поглощенной поверхностью образца варьировалась от 14 Дж/см^2 до 22,5 Дж/см^2, число импульсов – n=3, n=6.

Морфология поверхности образцов изучалась с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе LEO1455VP. Съемка проводилась в режимах регистрации вторичных и обратно рассеянных электронов. Элементный состав определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на энергодисперсионном анализаторе Röntec, сопряженном с растровым электронным микроскопом.

Проведенные исследования показали, что на поверхности исследуемых образцов после воздействия КПП при съемке в режиме элементного контраста (детектором обратно

рассеянных электронов) наблюдаются области различного контраста, которые согласно данным РСМА различаются концентрацией хрома: светлые области – с меньшей его концентрацией, темные – с большей (рисунок 1). Эти данные также подтверждаются анализом распределения хрома по поверхности. На рисунке 1 г представлено распределение интенсивности $K\alpha_1$ характеристического рентгеновского излучения Cu и Cr при сканировании вдоль линии (рисунок 1 в). Как видно из рисунка 1 г, в анализируемой области наблюдается неравномерное распределение легирующего элемента с уменьшением его концентрации в светлой области. При регистрации вторичных электронов (рисунок 1 а), характеризующих преимущественно рельеф поверхности, также наблюдается контраст, соответствующий областям различного элементного состава на рисунке 1 б. Поэтому, можно предположить, что области различного контраста носят только поверхностный характер. Появление областей, обогащенных хромом, может быть связано с испарением покрытия хрома в процессе воздействия и последующей конденсацией из остаточной атмосферы хромсодержащей пленки на поверхности. Тогда структуру легированного слоя должны характеризовать более светлые области, с меньшей концентрацией хрома.

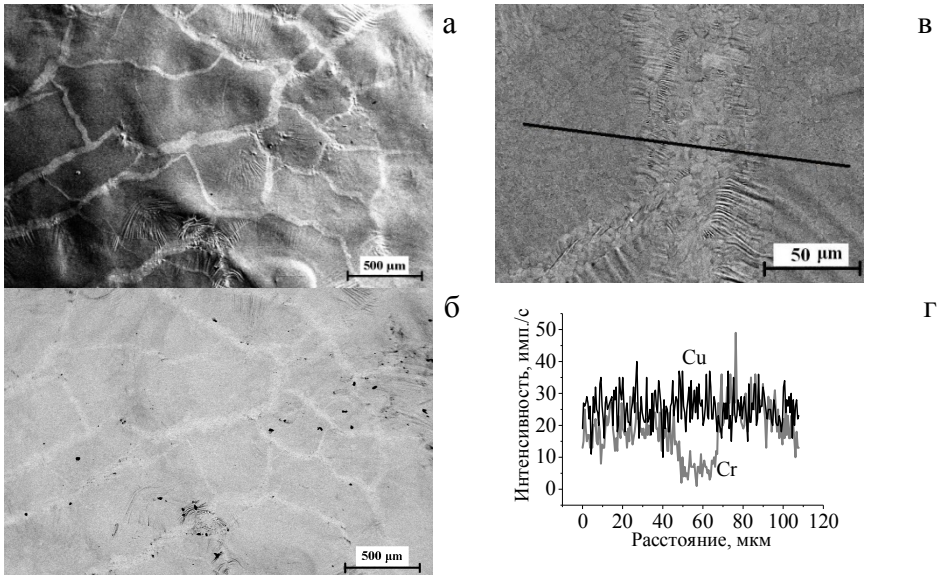


Рисунок 1 – Морфология поверхности бериллиевой бронзы, легированной атомами хрома под действием КПП (n=3, E=22,5 Дж/см^2 за один импульс), при регистрации вторичных (а), при регистрации обратно рассеянных электронов (б, в), распределение интенсивностей $K\alpha_1$ характеристического рентгеновского излучения Cu и Cr при сканировании вдоль отмеченной линии (г)

Для образцов, обработанных с максимальной плотностью энергии 22,5 Дж/см^2 и количеством импульсов 3 и 6 характерно наличие дендритной структуры как на светлых, так и на темных участках поверхности (рисунок 2 а, б). Образование дендритов при воздействии КПП может быть обусловлено как термическим, так и концентрационным переохлаждением. При сверхбыстром охлаждении в неравновесных условиях состав возникшей твердой фазы отличен от состава жидкости, из которой она образовалась; это приводит к возникновению в жидкости перед фронтом кристаллизации градиента концентрации, т.е. возникает концентрационное переохлаждение, которое определяет структуры роста в сплавах. Образование дендритной структуры зависит от величины концентрационного

переохлаждения и, таким образом от температурного градиента в жидкости G_L, скорости перемещения фронта кристаллизации R и исходной концентрации примеси в расплаве C_0 [3].

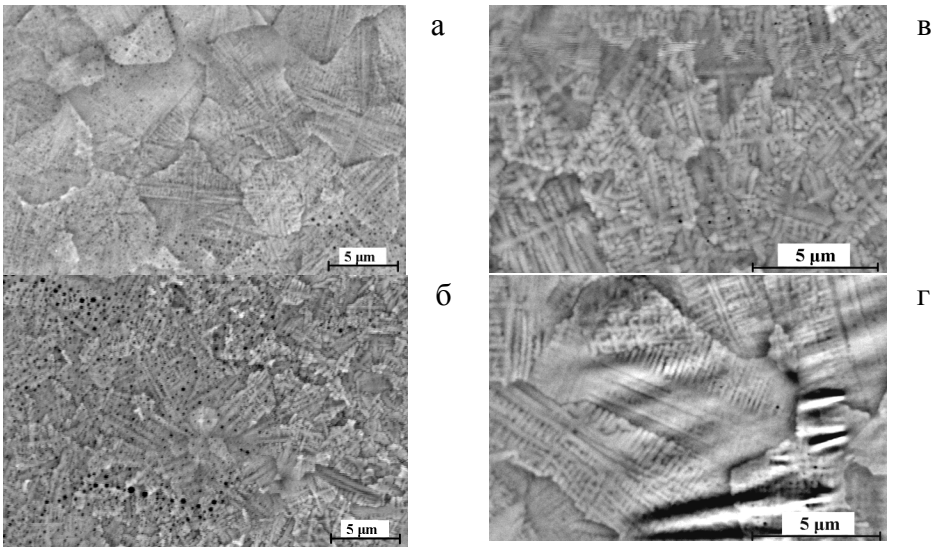


Рисунок 2 – Морфология поверхности бериллиевой бронзы, легированной атомами хрома под действием КПП (n=3, E=22,5 Дж/см^2 за один импульс), в светлой области (а), в темной (б) и в светлой области с E= 14 Дж/см^2 n=3 (в) и n=6 (г)

При уменьшении плотности энергии до 18 Дж/см^2 и менее дендритная структура наблюдается только на светлых участках, дендриты становятся более разветвленными. Уменьшение плотности поглощенной энергии должно вести к уменьшению температуры поверхностного слоя и уменьшению термического переохлаждения, что должно ухудшать условия формирования дендритной структуры [3].

По данным РСМА для образцов, обработанных КПП с плотностью поглощенной энергии 14 Дж/см^2 за 1 импульс концентрация хрома составила 9,9 и 7,26 ат. % при обработке 3 и 6 импульсами соответственно, а при обработке с плотностью поглощенной энергии 22,5 Дж/см^2 и 3 импульсами – 2,74 ат. %. Таким образом, концентрация хрома уменьшается с увеличением количества импульсов и плотности поглощенной энергии, что ведет к уменьшению концентрационного переохлаждения, как следствие, дендритная структура выражена хуже. Поэтому формирование дендритной структуры можно преимущественно связать с концентрационным переохлаждением расплава, содержащим атомы хрома.

Таким образом, воздействие компрессионных плазменных потоков азота с плотностью поглощенной энергии 14-22,5 Дж/см^2 и количеством импульсов n=3 и n=6 приводит к легированию атомами хрома материала подложки. Концентрация легирующего элемента уменьшается с увеличением плотности энергии, поглощенной образцом, и количеством импульсов. Обнаружено, что при обработке КПП исследуемой системы характерно наличие дендритной структуры, обусловленной преимущественно концентрационным переохлаждением.

[1] В.В. Углов, Н.Н. Черенда, Е.К. Стальмошенок, Н.С. Тарасюк, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий, В.А. Ухов. Физика и химия обработки материалов, **1**, 40 (2007).
[2] А.П. Смирягин. Промышленные цветные металлы и сплавы. Москва, (1956), 556 с.
[3] У. Вайнгард. Введение в физику кристаллизации металлов. Москва, (1967), 170 с.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Ahuja R. 127
Akimov G.Ya. 271
Aleshkevich P. 70
Aleshkevych P. 77
Balagurov A.M. 91
Bobrikov I.A. 91
Budzyński P. 171
Burkhovetsky V. 271
Forbes I. 26
Gasanov N.Z. 121
Gaspar A.B. 211, 267
Gierłowski P. 70
Gusakov V.E. 38
Jeżabek M. 70, 77
Kerimova E.M. 121
Kilanski L. 127
Konstantin V. 171
Krustok J. 26
Kuzmin A. 91
Lewandowski S.J. 70, 77
López-Moreno S. 127
Malinowski A. 77
Markevich V.P. 32
Martin R.W. 26
Maziewski A. 59
Mironova-Ulmane N. 91
Mudryi A.V. 26
Nikitin S.A. 83
Novokhatska A. 271
Pankratov N.Yu. 83
Pastushenkov Yu.G. 83
Politova G.A. 83
Polyakov P.I. 225
Popesku A. 171
Prylypko S. 271
Real J.A. 211, 267
Revenko Yu.F. 271
Sadykhov R.Z. 121
Seyidov F.M. 121
Seyidov Mir-Hasan Yu. 121
Sildos I. 91
Sivakov V. 35
Skokov K.P. 83
Slawska-Waniewska A. 70, 77
Smarzhevskaya A.I. 83
Stupakiewicz A. 59
Szymczak R. 70, 77
Szymczak A. 77
Szymczak H. 70, 77
Tychko O.V. 196
Veliyev R.G. 121
Więckowski J. 77
Wolny-Marszałek M. 70, 77
Yakushev M.V. 26
Авдащенко Д.В. 88
Аминов Т.Г. 99, 264
Анищик В.М. 310
Антошина И.А. 70, 77
Аплеснин С.С. 68, 133, 222
Арсланов Р.К. 85, 127, 130
Арсланов Т.Р. 85, 127
Асадов М.М. 274
Асташинский В.М. 310
Байев В.Г. 274
Балбашов А.М. 258
Бармин Ю.В. 159, 162
Басалай А.В. 310
Батаронов И.Л. 159
Башкиров Л.А. 62, 104, 107
Безус А.В. 141, 144
Бережная Л.В. 269
Беспалов А.В. 80
Бобриков И.А. 199
Богуш А.К. 171
Болтушкин А.В. 179
Бондарев А.В. 159, 162
Босак Н.А. 299
Ботнарь О.В. 287
Бочаров А.И. 162
Будько Т.О. 80, 116
Букин Г.В. 176, 211, 267
Бушева Е.В. 264
Бушинский М.В. 182, 208
Валько Н.Г. 45
Вальков В.И. 124
Варюхин В.Н. 29, 77, 253
Великанова И.А. 107
Величко Е.В. 188
Веренич М.М. 113
Вик А. 256

Власов А.Т. 41
Володин А.П. 241
Воробьев С.И. 118, 227
Вырко С.А. 41
Высоцкий С.Л. 116
Галяс А.И. 62, 104, 113, 274
Галяс И.М. 107
Гераськин А.А. 101
Геращенко О.В. 188
Геталов А.Л. 118, 227
Глазунов Ф.И. 29
Говор Г.А. 74
Голикова О.Л. 80
Головенчиц Е.И. 118, 227
Головчан А.В. 124
Гончаров В.К. 284
Гончаров В.С. 135, 138
Горев М.В. 133
Грибанов И.Ф. 261
Григорьев С.В. 188
Грицких В.А. 205
Гуртовой В.Г. 45
Давыдейко Н.В. 258
Даниленко И.А. 29
Дворников Е.А. 261
Двуреченский А.В. 18
Демиденко О.Ф. 171, 173, 274
Джумалиев А.С. 233
Дмитриева А.Э. 179
Добрянский В.М. 182, 235
Довгий В.Т. 258
Дороснец В.А. 256
Дрокина Т.В. 147, 150
Дударева Ж.В. 110
Дымонт В.П. 202
Дьяченко Т.А. 77
Жебель А.В. 230
Жихарев И.В. 205, 269
Заворотнев Ю.Д. 253
Залибеков У.З. 85, 127
Затюпо А.А. 107
Игнатенко О.В. 173
Изотов А.Д. 56
Изотова В.О. 53
Калмыков А.Е. 281
Каменев В.И. 173, 258
Камилов И.К. 85, 127
Кандидатова И.Н. 104
Кара-Мурза С.В. 205
Карпинский Д.В. 238
Кецко В.А. 101
Кирдянкин Д.И. 99, 264
Киселев Н.И. 219, 222
Ковалев А.В. 97
Ковалюк Т.Т. 251
Ковецкая М.И. 235
Козадаев К.В. 284
Колесенко В.М. 248
Комаров Е.Н. 118, 227
Конопко Л.А. 287
Константинова Т.Е. 29
Королев А.В. 50
Короновский В.Е. 246
Корчикова Н.В. 205
Коссе А.И. 269
Котиков Д.А. 72
Котов С.А. 118, 227
Кравченко З.Ф. 173
Краснякова Т.В. 269
Кузнецова В.В. 176, 185, 211
Кузьмин В.С. 248
Кузьмицкий А.М. 310
Кумзеров Ю.А. 278, 281, 290
Курек Е.И. 304
Курек И.Г. 304
Кушнир В.Н. 293, 296
Лалетин В.М. 165, 168
Ласковнев А.П. 310
Ластовский С.Б. 32
Левченко А.И. 243
Левченко Г.Г. 211, 216, 267
Линник А.И. 258
Линник Т.А. 258
Лобановский Л.С. 62, 104, 107, 113, 235
Лозенко В.В. 241
Ломако И.Д. 241
Ломоносов В.А. 190
Лухвич А.А. 94
Мазур А.С. 173
Майструк Э.В. 251
Маковецкий Г.И. 171, 173, 274
Макоед И.И. 241
Мамедов Ф.М. 274
Мантыцкая О.С. 182, 238
Маренкин С.Ф. 53, 56, 85, 127, 130
Марьянчук П.Д. 251

Матовников А.В. 88
Медведев Ю.В. 50, 193
Меркулов В.С. 153, 156
Милошенко В.Е. 302
Митрошенков Н.В. 88
Митюк В.И. 74, 202
Михайлин Н.Ю. 278, 281
Михайлов В.И. 258
Моисеева Т.Н. 77
Моллаев А.Ю. 85, 127, 130
Морозов А.В. 88
Морослип А.Э. 118, 227
Мурин Л.И. 32
Набережнов А.А. 290
Наумов С.В. 47
Никитин А.В. 235
Никитин С.А. 74
Никитов С.А. 116
Николаева А.А. 287
Николаенко Ю.М. 50, 205
Никонов А.А. 290
Никулин Ю.В. 233
Новиков В.В. 88
Новицкий Н.Н. 59, 80, 101
Новоторцев В.М. 56, 85
Новохацкая А.А. 230
Ожерельев В.В. 159, 162
Окунев В.Д. 70, 77
Олейнич-Лысюк А.В. 304
Павлова И.И. 118, 227
Панасевич А.М. 173
Панкратов Н.Ю. 74
Панова Г.Х. 290
Паньков В.В. 72, 190
Парфеньев Р.В. 278, 281
Паршин П.П. 290
Пастушонок С.Н. 238
Пашинская Е.Г. 253
Пашкевич М.В. 59
Петраковский Г.А. 147, 150
Петренко А.М. 299
Петров Г.С. 107
Петрова Е.Г. 72
Пивоварчик Т.В. 243
Письменова Н.Е. 173
Пичугин А.Ю. 68
Погорелый А.И. 173
Поклонский Н.А. 41
Полек Т.И. 173
Попов Ю.Ф. 258
Прилипко С.Ю. 230
Приходько О.В. 214
Прищепа С.Л. 293
Прохоров А.Ю. 50
Пушенко Е.И. 70
Раранский Н.Д. 304
Ревенко Ю.Ф. 205, 230
Ревинский А.Ф. 241
Романова О.Б. 219, 222
Ромашев Л.Н. 47
Рыжковский В.М. 135, 138
Рябинкина Л.И. 219, 222
Савченко А.С. 216
Самойленко З.А. 70, 77
Санина В.А. 118, 227
Саранин А.А. 47
Сиваченко А.П. 261
Сиваченко Т.С. 261
Сидоров С.Л. 258, 261
Сирюк Ю.А. 141, 144
Ситников М.Н. 68
Слонская С.В. 62
Смирнов В.В. 141, 144
Соколов В.В. 68, 133
Солин Н.И. 47, 50
Сорокин Л.М. 281
Спирин Д.В. 110
Стогний А.И. 65, 80
Сухорукова О.С. 214
Тарасенко А.С. 216
Тарасенко С.В. 214, 216
Тарасенко Т.Н. 173
Таренков В.Ю. 258
Телегин А.В. 269
Терехов С.А. 185, 211
Терешко Н.В. 182, 208
Тихий А.А. 205
Ткаченко Т.М. 171, 202
Товстолыткин А.И. 173
Тодрис Б.М. 258
Троянчук И.О. 21, 208
Трухан В.М. 53, 85, 127, 130
Труханов А.В. 101, 199
Труханов С.В. 53, 62, 104, 107, 113, 199
Турченко В.А. 199
У Цзэ 62

Углов В.В. 310
Удодов В.Н. 110
Ульянов А.Н. 193
Усенко А.Е. 190
Устинов В.В. 47
Федорова Е.Л. 296
Федорченко И.В. 53
Федотова Ж.А. 274
Филимонов Ю.А. 116, 233
Фокин А.В. 278, 281, 290
Хавронин В.П. 188
Харьков А.М. 133
Хохлов В.А. 50
Христов А.В. 176, 185
Цуркан А.К 287
Черенда Н.Н. 310
Черняев А.В. 278, 281
Чобот А.Н. 182
Чобот Г.М. 238
Чумаков А.Н. 299
Шабунина Г.Г. 99, 264
Шавров В.Г. 214, 216
Шадров В.Г. 116, 179
Шамшур Д.В. 278, 281
Шварков С.Д. 256
Шелест В.В. 176, 185
Шёлковая Т.В. 53, 85, 127, 130
Шиков А.А. 290
Шукевич А.К. 94
Шушлебин И.М. 302
Щегрикович Д.В. 284
Щербаков Г.В. 118, 227
Щиголев В.В. 261
Яблонский Г.П. 23
Янушкевич К.И. 94, 171, 173, 219, 274
Ярмолинский В.А. 94