

Том 125, Номер 4

ISSN 0015-3230

Апрель 2024



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 125, номер 4, 2024

Электрические и магнитные свойства

Новые магнитные материалы и технологии: эксперимент и теория

А. А. Гаврилюк, А. В. Семиров, В. В. Марченков 377

Особенности спектра спиновых волн в поперечно ограниченных ЖИГ микроволноводах с неоднородным профилем намагниченности

Ю. В. Александрова, Е. Н. Бегинин, С. Е. Шешукова, А. В. Садовников 383

Магнитные свойства никель-цинкового ферритового порошка с различной степенью дисперсности

С. А. Бобуёк, А. П. Суржиков, Е. Н. Лысенко, Е. В. Николаев, В. Д. Сальников 394

Наноструктурированные покрытия 3d-металлов, получаемые методами “зеленой химии”. Анализ неоднородностей статическими и динамическими магнитными методами

И. Г. Важенина, С. В. Столяр, С. В. Комогорцев, О. А. Ли, Р. С. Исхаков, Д. А. Великанов, Е. В. Черемискина, И. В. Немцев 403

Особенности морфологии и магнитных свойств массивов магнитных нанопроволок Ni в тонкопленочных матрицах оксида алюминия

А. Е. Дрягина, А. Н. Горьковенко, Н. А. Кулеш, Е. В. Кудюков, А. В. Вибляя, А. А. Юшков, А. А. Верясова, В. И. Пастухов, А. С. Калашишкова, В. О. Васьковский 413

Суперпарамагнитная релаксация в ансамблях сверхмалых наночастиц ферригидрита

Ю. В. Князев, Д. А. Балаев, С. А. Скоробогатов, Д. А. Великанов, О. А. Баюков, С. В. Столяр, В. П. Ладыгина, А. А. Красиков, Р. С. Исхаков 420

Структура и магнитные свойства наночастиц оксида железа, подвергнутых механическим воздействиям

Г. В. Курляндская, Е. А. Бурбан, Д. С. Незнахин, А. А. Юшков, А. Larrañaga, Г. Ю. Мельников, А. В. Свалов 430

Магнитотепловые и магнитострикционные свойства фаз лавеса Tb(Co,In)₂

Д. А. Морозов, Г. А. Политова, М. А. Ганин, М. Е. Политов, А. Б. Михайлова, А. В. Филимонов 438

Влияние оксида висмута на структуру, электросопротивление и намагниченность литий-цинкового феррита

С. А. Николаева, Ю. С. Елькина, Е. Н. Лысенко, Е. В. Николаев, В. А. Власов 447

Эффект холла в монокристаллах топологических полуметаллов WTe₂ и MoTe₂

А. Н. Перевалова, С. В. Наумов, Б. М. Фоминых, Е. Б. Марченкова, S. H. Liang, В. В. Марченков 453

Калориметрические исследования фазовых превращений в системе La_{1-x}Y_xMn₂Si₂

Л. А. Сташкова, Е. Г. Герасимов, Н. В. Мушников 460

Особые точки спектра излучения вытекающих поверхностных магнетонных поляронов

О. С. Сухорукова, А. С. Тарасенко, С. В. Тарасенко, В. Г. Шавров 467

Теоретическое и численное моделирование процесса оптического переключения эпитаксиальных наноструктур на основе железосодержащего граната

В. В. Юрлов, К. А. Звездин, А. К. Звездин 476

CONTENTS

Volume 125, No. 4, 2024

Электрические и магнитные свойства

New Magnetic Materials and Technologies: Experiment and Theory <i>A. A. Gavriluk, A. V. Semirov, V. V. Marchenkov</i>	377
Peculiarities of the Spin Wave Spectrum in Transversely Confined YIG Microwaveguides with Inhomogeneous Magnetization Profile <i>Y. V. Aleksandrova, E. N. Beginin, S. E. Sheshukova, A. V. Sadovnikov</i>	383
Magnetic Properties of a Nickel–Zinc Ferrite Powder with Different Degrees of Dispersion <i>S. A. Bobuyok, A. P. Surzhikov, E. N. Lysenko, E. V. Nikolaev, V. D. Salnikov</i>	394
Nanostructured Coatings of 3d-Metals Produced by Green Chemistry Methods: Analysis of Inhomogeneities by Static and Dynamic Magnetic Methods <i>I. G. Vazhenina, S. V. Stolyar, S. V. Komogortsev, O. A. Li, R. S. Iskhakov</i>	403
Morphology and Magnetic Properties of Ni Nanowires in Thin Film Anodic Alumina Templates <i>A. E. Dryagina, A. N. Gorkovenko, N. A. Kulesh, E. V. Kurdyukov, A. V. Viblaya, A. A. Yushkov, A. A. Veryasova, V. I. Pastukhov, A. S. Kalashnikova, V. O. Vas'kovsky</i>	413
Superparamagnetic Relaxation in Ensembles of Ultrasmall Ferrihydrite Nanoparticles <i>Yu. V. Knyazev, D. A. Balaev, S. A. Skorobogatov, D. A. Velikanov, O. A. Bayukov, S. V. Stolyar, V. P. Ladygina, A. A. Krasikov, R. S. Iskhakov</i>	420
Structure and Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles Subjected to Mechanical Treatment <i>G. V. Kurlyandskaya, E. A. Burban, D. S. Neznakhin, A. A. Yushkov, A. Larrañaga, G. Yu. Melnikov, A. V. Svalov</i>	430
Magnetocaloric and Magnetostrictive Properties of the Tb(Co,In) ₂ Laves Phases <i>D. A. Morozov, G. A. Politova, M. A. Ganin, M. E. Politov, A. B. Mikhailova, A. V. Filimonov</i>	438
Effect of Bismuth Oxide on the Structure, Electrical Resistance and Magnetization of Lithium Zinc Ferrite <i>S. A. Nikolaeva, Yu. S. Elkina, E. N. Lysenko, E. V. Nikolaev, V. A. Vlasov</i>	447
The Hall Effect in Single Crystals of Topological Semimetals WTe ₂ and MoTe ₂ <i>A. N. Perevalova, S. V. Naumov, B. M. Fominykh, E. B. Marchenkova, S. H. Liang, V. V. Marchenkov</i>	453
Calorimetric Studies of Phase Transformations in the La _{1-x} Y _x Mn ₂ Si ₂ System <i>L. A. Stashkova, E. G. Gerasimov, N. V. Mushnikov</i>	460
Singular Points of the Radiation Spectrum of Leaky Surface Magnon Polarons <i>O. S. Sukhorukova, A. S. Tarasenko, S. V. Tarasenko, V. G. Shavrov</i>	467
Theoretical and Numerical Modeling of Optical Switching of Epitaxial Nanostructures Based on Iron-Garnet Films <i>V. V. Yurlov, K. A. Zvezdin, A. K. Zvezdin</i>	476

НОВЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

© 2024 г. А. А. Гаврилюк^а, А. В. Семиров^а, В. В. Марченков^{б, *}

^аИркутский государственный университет, ул. Карла Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия

^бИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева, ул. Софьи Ковалевской, 18,
Екатеринбург, 620108, Россия

* e-mail: march@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 28.02.2024 г.

После доработки 29.02.2024 г.

Принята к публикации 29.02.2024 г.

Представлен краткий обзор работ, посвященных последним исследованиям ряда групп российских ученых, занимающихся разработкой, созданием и изучением физических свойств новых магнитных материалов и наблюдающимся в них явлениям. Данные исследования представляют как большой фундаментальный, так и практический интерес для различных областей науки, техники и новых технологий.

Ключевые слова: магнитные материалы, магнитные технологии, фазовые переходы, структура, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0015323024040011, EDN: WSBPZC

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время магнитные материалы и магнитные технологии широко используются в самых различных областях науки и техники. Вместе с тем с каждым годом открывают и исследуют новые магнитные материалы и структуры, которые входят в нашу жизнь (см., напр., монографию [1] и ссылки в ней).

В последние годы были открыты магнитные наноструктуры – металлические сверхрешетки, спиновые клапаны и магнитные туннельные наногетероструктуры [2–4], в которых был открыт эффект гигантского магнитосопротивления и которые находят свое применение в элементах магнитной памяти и спинтронике.

Необычными магнитными свойствами обладают сверхмелкозернистые или нанокристаллические объемные магнетики [5]. Это же относится и к магнитным наночастицам, их ансамблям и нанопроволокам [6, 7].

В ряде манганитов лантана наблюдается эффект колоссального магнитосопротивления [8, 9]. Они считаются весьма перспективными материалами для устройств спинтроники так же, как и магнитные полупроводники [9, 10], т.е. материалы, сочетающие в себе магнитные свойства магнетика и электронные транспортные характеристики полупроводника.

К магнитным материалам можно отнести и мультиферроики (или сегнетомагнетики), т.е. материалы, в которых могут одновременно существовать как магнитное, так и сегнетоэлектрическое упорядочение (см., напр., обзор [11]). В таких материалах сосуществуют спонтанная намагниченность и магнитострикция с одной стороны, и спонтанная поляризация и пьезоэлектрический эффект – с другой. Как результат, мультиферроики проявляют свойства, связанные с взаимодействием электрической и магнитной подсистем. В качестве примера можно назвать магнитоэлектрический эффект, когда с помощью магнитного поля можно индуцировать электрическую поляризацию, а с помощью электрического поля – намагниченность.

Еще одним из важных направлений исследования в физике магнитных явлений последних лет является низкоразмерный магнетизм [12], который может возникать в материалах, где носители магнитного момента, между которыми возникает обменное взаимодействие, объединяются в кластеры, цепочки, лестницы или слои. Теоретические и экспериментальные исследования в области низкоразмерного магнетизма представляются весьма важными как с фундаментальной, так и с прикладной точек

зрения, и могут найти свое практическое применение в области спинтроники и квантовых вычислений.

В настоящее время ведется поиск и изучение новых топологических материалов, которые обладают необычными свойствами как в объеме, так и на их поверхности. Среди них можно выделить топологические полуметаллы [13]. В частности, вейлевские полуметаллы характеризуются наличием в объеме уникальных квазичастиц – вейлевских фермионов, которые обладают высокой подвижностью и защищены топологически. В то же время их поверхностные состояния в виде дуг Ферми поляризованы по спину. Поэтому исследование вейлевских полуметаллов представляет большой интерес не только с точки зрения фундаментальной науки, но и благодаря большому потенциалу использования таких материалов в различных приложениях сверхбыстрой электроники и спинтроники.

Особое место среди магнитных материалов занимают соединения Гейслера [14]. В них наблюдаются самые разнообразные явления [15–19]: магнитокалорический эффект и эффект памяти формы, состояния полуметаллического ферромагнетика, спинового бесщелевого полупроводника, топологического полуметалла и многие другие необычные феномены, которые могут быть использованы и частично уже используются в технологии магнитного охлаждения, спинтронике, микро- и нанoeлектронике.

Выше перечислена лишь малая часть функциональных магнитных материалов и структур, в которых возникают самые разнообразные эффекты и явления, которые могут быть внедрены или уже используются в нашей повседневной жизни.

Данный выпуск журнала посвящен сообщением ряда ведущих российских научных групп, занимающихся теоретическими и экспериментальными исследованиями в области магнетизма и магнитных материалов. Представлены работы, связанные с синтезом и изучением физических свойств, прежде всего магнитных характеристик, а также с теоретическими расчетами новых магнитных материалов и структур.

МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА

Авторы работы [20] изучали структуру и магнитные свойства наночастиц оксидов железа, полученных методом электрического взрыва проволоки (ЭВП), как в исходном состоя-

нии, так и после размолла в шаровой мельнице в течение различного времени (1 и 7 ч.). Продемонстрировано, что после обработки в шаровой мельнице средний размер наночастиц и их фазовый состав (70% Fe_3O_4 и 30% Fe_2O_3) сохраняются, а механическая обработка способствует увеличению уровня внутренних напряжений такого материала. Показано, что в наночастицах железа наблюдается фазовый переход Вервея, сопровождающийся изменением поведения спонтанной намагниченности. Авторы заключают, что анализ структурных данных и перехода Вервея открывает дополнительные возможности для изучения и понимания физической природы и свойств ЭВП ансамблей наночастиц, находящихся в различных состояниях. Полученные результаты могут быть использованы для разработки материалов, представляющих практический интерес для различных биоприложений.

Методами рентгеновской дифракции, ферромагнитного резонанса и магнитометрии в работе [21] исследованы углеродосодержащие покрытия $3d$ -металлов (Ni, Co, Fe), полученные с помощью химического осаждения с использованием арабиногалактана. В результате исследований показано, что в решетке синтезированных металлических покрытий нет значимого количества углерода. Магнитные измерения позволили получить количественные данные об эффективной намагниченности покрытий, величина которой ниже значений намагниченности для чистых железа, кобальта и никеля, что можно объяснить неоднородностями структуры покрытий. Сделаны оценки величины намагниченности и поля перпендикулярной анизотропии, а также продемонстрирована роль текстуры в формировании магнитных характеристик.

В работе [22] были получены массивы нанопроволок никеля, синтезированных в тонкопленочном слое оксида алюминия с помощью методики электролитического осаждения, используя два режима: постоянного тока и переменного. Затем изучали морфологию и магнитные свойства синтезированных нанопроволок. Было установлено, что все полученные образцы являются поликристаллическими и имеют дендритную морфологию, связанную с морфологическими особенностями матрицы оксида алюминия. При этом отдельные кристаллиты имеют ГЦК-решетку, а их размер зависит от режима осаждения – больший размер в случае режима постоянного тока, что приводит к различиям в их магнитных свойствах. Массивы нанопроволок Ni, синтезированные в режиме переменного тока, обладают

выраженной одноосной магнитной анизотропией с осью лёгкого намагничивания параллельной оси нанопроволок, а в случае режима постоянного тока анизотропия менее выражена.

Взаимосвязь дисперсности порошка и магнитных свойств никельцинкового феррита $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ изучена в работе [23]. Дисперсность материала изменяли в шаровой мельнице, варьируя режимы его сухого измельчения. Показано, что существует определенная взаимосвязь между намагниченностью насыщения и коэрцитивной силой с одной стороны, и режимами измельчения и удельной площадью поверхности порошка с другой. Установлены особенности магнитного фазового перехода вблизи температуры Кюри у порошков $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с различной степенью дисперсности.

При изучении структуры, электросопротивления и намагниченности литийцинкового феррита $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ с добавлением Bi_2O_3 в количестве 1 и 2 вес.% было показано [24], что увеличение концентрации оксида висмута приводит к росту ферритового зерна, повышению плотности материала, а также снижению его пористости. Полученные данные могут быть использованы при разработке новых материалов для различных высокочастотных электронных устройств (радиопоглопители, циркуляторы, фазовращатели и т.п.).

Авторы работы [25] изучали роль межчастичных взаимодействий в ансамблях ультрамалых наночастиц в суперпарамагнитной релаксации, используя в качестве примера такого ансамбля наночастицы оксигидроксида железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ферригидрита). Измеряли *dc*- и *ac*-магнитную восприимчивость на двух типах ферригидрита: 1) биогенного происхождения со средним размером наночастиц около 2.7 нм, окруженных естественной органической оболочкой и 2) материал со средним размером частиц порядка 3.5 нм, органическая оболочка которых была частично удалена в процессе низкотемпературного отжига. Измерения восприимчивости проводили в малом магнитном поле в области суперпарамагнитной (СПМ) блокировки наночастиц. Установлено, что температура СПМ-блокировки возрастает от 28 К до 52 К из-за роста межчастичных взаимодействий. При этом при температурах ниже температуры СПМ-блокировки возникают коллективные состояния по аналогии со спиновым стеклом в объёмных материалах. Показано, что наблюдается две стадии диссипации магнитной энергии. Одна из них обусловлена блокировкой магнитного момента наночастиц, а вторая — спин-стекольным поведением поверхностных спинов. Полученные данные мо-

гут оказаться полезными для практических приложений в области биомедицины.

В работе [26] изучали кристаллическую структуру, магнитные, магнитокалорические и магнитострикционные свойства поликристаллических твердых растворов $\text{TbIn}_x\text{Co}_{2-x}$ ($x = 0 - 0.2$). Согласно рентгеноструктурному анализу, во всех образцах преимущественной является кубическая фаза Лавеса C15. Экспериментально установлено, что при увеличении содержания индия параметр решетки ведет себя немонотонным образом — возрастает с увеличением индия до $x = 0.1$, а затем уменьшается. При этом температура Кюри T_C монотонно возрастает от 231 К при $x = 0$ до 245 К при $x = 0.2$. Изотермическое изменение энтропии ΔS_{mag} , рассчитанное из термодинамического соотношения Максвелла, имеет максимальные значения вблизи температуры Кюри. Показано, что при изменении внешнего поля от 0 до 1.8 Тл максимальное изменение магнитной энтропии монотонно уменьшается с ростом x и составляет 2.9 и 1.8 Дж/К·К для TbCo_2 и $\text{TbIn}_{0.2}\text{Co}_{1.8}$, соответственно. Величина объемной магнитострикции увеличивается с ростом содержания индия до $x = 0.05$, а затем ее пиковые значения снижаются и смещаются в область более высоких температур.

Авторы работы [27] изучали магнитные фазовые переходы в сплавах $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ ($x = 0 - 1$), используя метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). При изменении x от 0 до 0.3 вблизи температуры 300 К были обнаружены l-образные эндотермические пики на температурной зависимости сигнала ДСК, которые можно связать с магнитным фазовым переходом из ферромагнитной в слоистую антиферромагнитную структуру. Кроме того, наблюдаются слабые аномалии в интервале от 458 К ($x = 0$) до 323 К ($x = 0.3$), обусловленные разупорядочением слоистой антиферромагнитной структуры. В соединении YMn_2Si_2 обнаружен резкий эндотермический пик, соответствующий разупорядочению межплоскостной антиферромагнитной слоистой структуры. Используя полученные данные, была построена магнитная фазовая диаграмма системы $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ в интервале температур 270–600 К. Продемонстрировано, что метод дифференциальной сканирующей калориметрии можно использовать для определения температур различных магнитных фазовых переходов в редкоземельных интерметаллидах.

В работе [28] экспериментально исследовали эффект Холла в монокристаллах топологических полуметаллов WTe_2 и MoTe_2 . Обнаружено, что в случае монокристаллов WTe_2 при температу-

рах ниже 100 К сопротивление Холла нелинейно возрастает с ростом магнитного поля. При этом в случае кристаллов MoTe_2 холловское сопротивление линейно по полю в интервале температур от 2 до 25 К, а при температуре 50 К возникает нелинейный вклад. Высказано предположение, что нелинейная полевая зависимость сопротивления Холла монокристаллов WTe_2 и MoTe_2 может быть связана с процессами рассеяния электронов проводимости на поверхности образца. Вместе с уже известным механизмом компенсации/раскомпенсации электронных и дырочных носителей заряда, как причины нелинейной полевой зависимости, такое объяснение дополняет и расширяет существующие представления об особенностях электронного транспорта в топологических полуметаллах.

В работе [29] теоретически изучены спектры спиновых волн в двухслойной структуре железо-иттриевого граната (ЖИГ), в которой намагниченность насыщения слоев различна. Показано, что в зависимости от типа структуры и ширины центрального волновода могут возникать различные режимы распространения спиновых волн (взаимный, невзаимный, одноволновой). Используя метод микромагнитного моделирования, удалось классифицировать спектры спиновых волн и выделить классы спиновых мод: направляемые, вытекающие и краевые. Продемонстрировано, что в системе планарных магнитных гребенчатых микроволноводов LS-типа с периодическими граничными условиями при ширине центрального волновода возникают две несмежные частотные области, в которых существуют направляемые моды центрального волновода. В системе планарных магнитных гребенчатых микроволноводов HS-типа в независимости от ширины центрального волновода, имеются две смежные частотные области: высокочастотная, когда возникает режим с вытекающими модами структуры, и низкочастотная, при которой реализуется режим с направляемыми модами центрального волновода. В области сильно неоднородных магнитных полей в обеих системах могут существовать моды краевых волн, обладающие взаимным характером распространения. Полученные результаты могут быть использованы при изучении волновых процессов в сложных магнитных структурах и найти свое применение в устройствах магноники и спинтроники.

Особые точки спектра излучения поверхностных магнитных поляронов теоретически изучены в работе [30], где в бездиссипативном подходе, на примере магнитного слоя, разделяющего две по-

луограниченные идеальные жидкости, показано следующее. В спектре фононного излучения вытекающих поверхностных магнитных поляронов “темного” состояния (интерференционного или симметрично защищенного типа) на границе раздела с акустически менее плотной средой могут независимо обращаться в ноль как числитель, так и знаменатель входного волнового импеданса. При этом в самой точке существования связанного состояния в континууме они обращаются в ноль одновременно. Расчет в рамках модели двухподрешеточного антиферромагнетика, которая учитывает магнитоупругое неоднородное обменное и сверхтонкое взаимодействия, показал, что возможно существование таких интервалов продольных волновых чисел, при которых механизмы формирования связанных состояний в спектре фононного излучения вытекающих магнитных поляронов с участием квазиэлектронных или квазиядерных магнетонов принципиально отличаются, т.е. могут быть эластодинамического или эластостатического типа.

В работе [31] теоретически изучено переключение намагниченности в пленке феррит-граната гадолиния при размагничивании фемтосекундным лазерным импульсом. Показано, что наиболее эффективно переключение происходит вблизи температуры компенсации в области сосуществования двух неколлинеарных фаз. Были определены диапазоны размагничивающих факторов для более эффективного переключения вблизи компенсации и построены траектории переключения намагниченности. Полученные в работе результаты могут быть использованы для изучения процессов переключения при размагничивании пленок ферритов, как с помощью лазерного импульса, так и электрическим током.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данном коротком обзоре представлены результаты последних экспериментальных и теоретических работ российских исследователей, работающих в области магнетизма и магнитных материалов. Эти работы, как мы считаем, могут внести определенный вклад в развитие физики магнитных явлений, магнитных материалов и технологий.

Работа подготовлена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственных заданий FUMM-2022-0003 (тема “Спин” Г.р. № 122021000036-3).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физика магнитных материалов и наноструктур / Под ред. В.В. Устинова, Н.В. Мушникова, В.Ю. Ирхина. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2020. 664 с.
2. *Ферт А.* Происхождение, развитие и перспективы спинтроники // УФН. 2008. Т. 178. № 12. С. 1336–1348.
3. *Milyaev M.A., Bannikova N.S., Naumova L.I., Proglyado V.V., Patrakov E.I., Glazunov N.P., Ustinov V.V.* Effective Co-rich ternary CoFeNi alloys for spintronics application // J. Alloys Compounds. 2021. V. 854. P. 157171–157177.
4. *Наумова Л.И., Захаров А.А., Миляев М.А., Бебенин Н.Г., Заворницын Р.С., Максимова И.К., Проглядо В.В., Устинов В.В.* Магнитоупругие свойства спиновых клапанов, содержащих слои CoFe/Dy // ФММ. 2023. Т. 124. С. 264–274.
5. *Azuma Daichi, Ito Naoki, Ohta Motoki.* Recent progress in Fe-based amorphous and nanocrystalline soft magnetic materials // J. Mag. Magn. Mater. 2020. V. 501. P. 166373.
6. *Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю.* Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539–574.
7. *Wang L., Li Y., Zhang Y., Gu H., Chen W.* Rare earth compound nanowires: synthesis, properties and applications // Rev. Nanosci. Nanotechnol. 2014. V. 3. № 1. P. 1–19.
8. *Бибенин Н.Г., Зайнуллина Р.И., Устинов В.В.* Манганиты с колоссальным магнетосопротивлением // УФН. 2018. Т. 188. С. 801–820.
9. *Nagaev E.L.* Colossal magnetoresistance and phase separation in magnetic semiconductors. London: Imperial College Press, 2002. 476 p.
10. *Kalita Hrishikesh, Bhushan Mayank, Singh L. Robindro.* A comprehensive review on theoretical concepts, types and applications of magnetic semiconductors // Mater. Sci. Eng. B. 2023. V. 288. P. 116201.
11. *Fiebig Manfred, Lottermoser Thomas, Meier Dennis, Trassin Morgan.* The evolution of multiferroics // Nature Rev. Mater. 2016. V. 1. P. 16046.
12. *Васильев А.Н., Волкова О.С., Зверева Е.А.* Низкоразмерный магнетизм. М.: Физматлит, 2018. 304 с.
13. *Yan Binghai, Felser Claudia.* Topological Materials: Weyl Semimetals // Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 2017. V. 8. P. 337–354.
14. *Heusler F.* Über magnetische manganlegierungen // Verh. Dtsch. Phys. Ges. 1903. V. 12. P. 219.
15. *Graf T., Felser C., Parkin S.S.P.* Simple rules for the understanding of Heusler compounds // Prog. Solid State Chem. 2011. V. 39. P. 1–50.
16. *Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Такаги Т., Ховайло В.В., Эстрин Э.И.* Ферромагнетики с памятью формы // УФН. 2003. Т. 173. С. 577–608.
17. *Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д., Марченков В.В.* Магнитокалорический эффект в металлах и сплавах // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 339–343.
18. *Марченков В.В., Ирхин В.Ю.* Полуметаллические ферромагнетики, спиновые бесщелевые полупроводники и топологические полуметаллы на основе сплавов Гейслера: теория и эксперимент // ФММ. 2021. Т. 122. № 12. С. 1221–1246.
19. *Marchenkov V.V., Irkhin V.Y., Semiannikova A.A.* Unusual kinetic properties of usual Heusler alloys // J. Supercond. Nov. Magn. 2022. V. 35. P. 2153–2168.
20. *Курляндская Г.В., Бурбан Е.А., Незнахин Д.С., Юшков А.А., Larrañaga A., Мельников Г.Ю., Свалов А.В.* Структура и магнитные свойства наночастиц оксида железа, подвергнутых механическому воздействию // ФММ. 2024. Т. 125. № 4. С. 430–437.
21. *Важенина И.Г., Столяр С.В., Комогорцев С.В., Ли О.А., Исхаков Р.С., Великанов Д.А., Черемискина Е.В., Немцев И.В.* Наноструктурированные покрытия 3d-металлов, получаемые методами “зеленой химии”. Анализ неоднородностей статическими и динамическими магнитными методами // ФММ. 2024. Т. 125. № 4. С. 403–412.
22. *Дрягина А.Е., Горьковенко А.Н., Кулеш Н.А., Кудюков Е.В., Виблая А.В., Юшков А.А., Верясова А.А., Пастухов В.И., Калашникова А.С., Васьковский В.О.* Особенности морфологии и магнитных свойств массивов магнитных нанопроволок Ni в тонкопленочных матрицах оксида алюминия // ФММ. 2024. Т. 125. № 4. С. 413–419.
23. *Бобуёк С., Суржиков А.П., Лысенко Е.Н., Николаев Е.В., Сальников В.Д.* Магнитные свойства никель-цинкового ферритового порошка с различной степенью дисперсности // ФММ. 2024. Т. 125. № 4. С. 394–402.
24. *Николаев С.А., Елькина Ю.С., Лысенко Е.Н., Николаев Е.В., Власов В.А.* Влияние оксида висмута на структуру, электросопротивление и намагниченность литий-цинкового феррита // ФММ. 2024. Т. 125. № 4. С. 447–452.
25. *Князев Ю.В., Балаев Д.А., Скоробогатов С.А., Великанов Д.А., Баюков О.А., Столяр С.В., Ладыгина В.П., Красиков А.А., Исхаков Р.С.* Суперпарамагнитная релаксация в ансамблях сверхмалых наночастиц ферригидрита // ФММ. 2024. Т. 125. № 4. С. 420–429.
26. *Сташкова Л.А., Герасимов Е.Г., Мушников Н.В.* Калориметрические исследования фазовых превращений в системе $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ // ФММ. 2024. Т. 125. № 4. С. 460–466.
27. *Морозов Д.А., Политова Г.А., Ганин М.А., Политов М.Е., Михайлова А.Б., Филимонов А.В.* Магнитотепловые и магнитострикционные свойства фаз Лавеса Tb(Co,In)₂ // ФММ. 2024. Т. 125. № 4. С. 438–446.
28. *Перевалова А.Н., Наумов С.В., Фоминых Б.М., Марченкова Е.Б., Liang S.H., Марченков В.В.* Эф-

- фект Холла в монокристаллах топологических полуметаллов WTe_2 и $MoTe_2$ // ФММ. 2024. Т. 125. № 4. С. 453–459.
29. Александрова Ю.В., Бегинин Е.Н., Шешукова С.Е., Садовников А.В. Структура и особенности спектра спиновых волн в поперечно ограниченных ЖИГ микроволноводах с неоднородным профилем намагниченности // ФММ. 2024. Т. 125. № 4. С. 383–393.
30. Сухорукова О.С., Тарасенко А.С., Тарасенко С.В., Шаэров В.Г. Особые точки спектра излучения вытекающих поверхностных магнанных поляронов // ФММ. 2024. Т. 125. № 4. С. 467–475.
31. Юрлов В.В., Звездин К.А., Звездин А.К. Теоретическое и численное моделирование процесса оптического переключения эпитаксиальных наноструктур на основе железосодержащего граната // ФММ. 2024. Т. 125. № 4. С. 476–484.

New Magnetic Materials and Technologies: Experiment and Theory

A. A. Gavrilyuk¹, A. V. Semirov¹, V. V. Marchenkov^{2, *}

¹*Irkutsk State University, Irkutsk, 664003 Russia*

²*M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

**e-mail: march@imp.uran.ru*

This article presents a brief review of works devoted to the latest research by a number of Russian groups involved in the development, creation, and study of the physical properties of new magnetic materials and the phenomena observed in them. These studies are of both great fundamental and practical interest for various fields of science, engineering, and new technologies.

Keywords: magnetic materials, magnetic technologies, phase transitions, structure, magnetic properties

УДК 537.611.2

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРА СПИНОВЫХ ВОЛН В ПОПЕРЕЧНО
ОГРАНИЧЕННЫХ ЖИГ МИКРОВОЛНОВОДАХ
С НЕОДНОРОДНЫМ ПРОФИЛЕМ НАМАГНИЧЕННОСТИ© 2024 г. Ю. В. Александрова^а, * , Е. Н. Бегинин^а, С. Е. Шешукова^а,
А. В. Садовников^а^а ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», ул. Астраханская, 83, Саратов, 410012 Россия

* e-mail: jvaleksandrova@gmail.com

Поступила в редакцию 23.11.2023 г.

После доработки 20.12.2023 г.

Принята к публикации 22.12.2023 г.

Проведено исследование спектров спиновых волн в двухслойной структуре железо-иттриевого граната (ЖИГ) с различными величинами намагниченностями насыщения слоев. Исследованы различные режимы распространения спиновых волн (взаимный, невзаимный, одноволновой) в зависимости от типа структуры и ширины центрального волновода. Проведена классификация спектров спиновых волн, выделен класс направляемых, вытекающих и краевых спиновых мод. В частности, показано, что в системе планарных магнитных гребенчатых микроволноводов LS-типа ($M_{s1} < M_{s2}$) с периодическими граничными условиями при ширине w центрального волновода наблюдаются два не смежных частотных региона существования направляемых мод центрального волновода. В системе планарных магнитных гребенчатых микроволноводов HS-типа ($M_{s1} > M_{s2}$) при любых значениях ширины центрального волновода существуют два смежных частотных региона: в высокочастотном регионе реализуется режим с вытекающими модами структуры, в низкочастотном регионе реализуется режим с направляемыми модами центрального волновода. Показано, что в системах обоих типов в области сильно неоднородных магнитных полей могут существовать моды краевых волн, обладающие взаимным характером распространения. Полученные результаты могут быть использованы для расширения и уточнения физики волновых процессов в сложных магнитных структурах.

Ключевые слова: многослойные магнитные пленки, магноника, спиновые волны, ЖИГ, дисперсия спиновых волн, микромагнитное моделирование

DOI: 10.31857/S0015323024040028, EDN: WRZEUC

ВВЕДЕНИЕ

Исследование спин-волновых процессов в магнетиках является одним из важнейших направлений магноники [1]. Для создания устройств обработки информационных сигналов на принципах магноники используются спиновые волны (СВ) [2, 3] – распространяющиеся в магнетиках волны прецессии магнитного момента. Как правило, прецессия намагниченности в эффективном магнитном поле описывается уравнением Ландау–Лифшица–Гильберта [4, 5]. При этом эффективное магнитное поле зависит от различных параметров, таких как приложенное статическое или зависящее от времени магнитное поле, поля анизотропии (например, поле кубической анизотропии, поле одноосной анизотропии), а также от обменного поля, описывающего обменное взаимодействие в исследуемом материале.

Обменные СВ рассматриваются в задачах о распространении СВ при их длине порядка длины обмена λ_{ex} , которая в типичных для магноники материалах достигает $\lambda_{ex} \sim (3–17)$ нм. Основной проблемой является процесс возбуждения локально сосредоточенными источниками обменных СВ, ведь при этом размеры источника должны быть не больше λ_{ex} .

Наибольшее число работ описывают результаты, полученные при возбуждении дипольных СВ, для которых длины волн могут быть гораздо больше длины обмена в магнитных материалах. При этом для описания таких волн часто пользуются магнитостатическим приближением и поэтому их называют магнитостатические спиновые волны (МСВ). Важно отметить, что длина распространения СВ, определяемая рас-

стоянием, на котором амплитуда СВ затухнет в e раз, варьируется от 300 нм в Ni до единиц миллиметров в пленках железо-иттриевого граната (ЖИГ). ЖИГ является технологически сложным и дорогостоящим для массового производства материалом. Поэтому продолжается поиск как новых функциональных материалов с низкими спин-волновыми потерями, так и эффективных методов компенсации затухания спиновых волн [6–10]. Частотный диапазон дипольных СВ в ферромагнитных структурах определяется в основном величиной намагниченности магнитного материала, которая может меняться от 140 кА/м для пленок ЖИГ до 1300 кА/м для сплавов CoFeV. Для практических применений обычно используются пленки ЖИГ, выращенные методами жидкофазной эпитаксии на подложках из галлий–гадолиниевого граната (ГГГ), поскольку рекордно низкие параметры потерь в таких структурах позволяют уже создавать, например, микроразмерные интерферометры и устройства магنونной логики [11–14]. Одной из важных задач на пути создания магнонных устройств является возбуждение СВ в структурах на основе тонкопленочных микроволноводов. Традиционный индуктивный метод возбуждения СВ заменяется методикой возбуждения волновых пакетов СВ и непрерывных сигналов в пленках с созданными неоднородностями [15, 16]. Для расширения частотного диапазона устройств магноники перспективными являются двуслойные магнитные пленки [17, 18].

В настоящей работе мы рассмотрим структуру микроволноводов на основе ферромагнитных пленок ЖИГ с разной величиной намагниченности насыщения, образованную схоже с гребенчатым волноводом в интегральной оптике. Для такой структуры методом микромагнитного моделирования будет рассмотрено решение задачи о возбуждении и распространении локализованных СВ.

ИССЛЕДУЕМАЯ СТРУКТУРА И МЕТОДИКА МИКРОМАГНИТНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Рассмотрим модельную систему, представляющую собой образованную из слоистой структуры микроволновод ЖИГ(M_{s1})/ЖИГ(M_{s2}) / ГГГ, в дальнейшем будем считать, что слой M_{s1} , толщиной d_1 и шириной L_y выступает в роли подложки, а слой M_{s2} , толщиной d_2 – планарный магнитный микроволновод шириной w (рис. 1) [19, 20].

На рис. 1а схематически приведена полученная двуслойная ферромагнитная структура из

двух слоев ЖИГ с различными значениями толщин слоев $d_1=6.9$ мкм, $d_2=8.9$ мкм и намагниченностью насыщения $M_{s1}=72$ кА/м, $M_{s2}=138$ кА/м, каждого слоя соответственно.

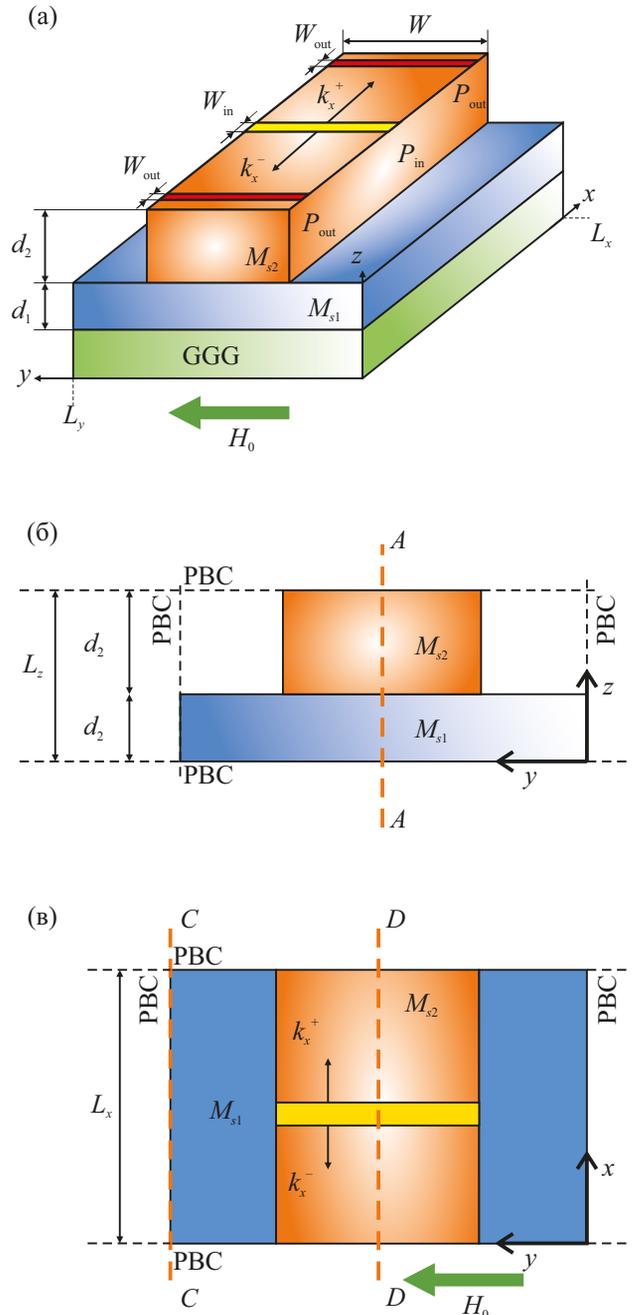


Рис. 1. Схематическое изображение исследуемой структуры, состоящий из двух пленок ЖИГ (а); поперечное сечение структуры в плоскости (y, z) (б); вид сверху на структуру в плоскости (x, y) (в). Желтым цветом выделена область возбуждения при численном эксперименте. Красным цветом выделены области выходных антенн. Ориентация внешнего магнитного поля H_0 показана стрелкой на рисунке. Используемые обозначения даны в тексте.

При численном моделировании для устранения эффектов, связанных с конечными размерами системы в плоскости (xy) на соответствующих границах системы были заданы периодические граничные условия (periodic boundary conditions, PBC). В частности, проведено исследование двух типов структур: типа LS ($M_{s1} < M_{s2}$) и типа HS ($M_{s1} > M_{s2}$). Внешнее магнитное поле $B_0 = \mu_0 H_0 = 67$ мТ направлено вдоль оси y , в структуре будет распространяться поверхностная магнито-статическая волна (ПМСВ). На рис. 1а обозначены входная P_{in} и две выходных P_{out} антенны. Возбуждение СВ задавали временной зависимостью динамического поля следующего вида: $h_z(t) = h_0 \text{sinc}(2\pi f_0(t - t_0))$, (h_0 – амплитуда динамического поля, f_0 – частота среза, t_0 – временной сдвиг импульса), локализованным в пространственной области размером $w_{in} \times w \times L_z$, $L_z = d_1 + d_2$ и расположенным в сечении $x = L_x / 2$. В численном эксперименте расчетную область размером $L_x \times L_y \times L_z$ разбивали на $4096 \times 256 \times 32$ ячеек размером $1.22 \times 1.17 \times 0.49$ мкм³, другие параметры имели значения: общее время моделирования $t_s = 250$ нс, амплитуда возбуждающего поля $h_0 = 0.1$ мА/м, временной сдвиг $t_0 = t_s / 2$, частота среза $f_0 = 5$ ГГц, ширина входной и выходных антенн $w_{in} = w_{out} = 10$ мкм. Время моделирования t_s выбирали больше времени распространения СВ от входной до выходных антенн при заданной длине структуры. Для реализации линейного режима возбуждения и распространения СВ амплитуда возбуждающего поля должна удовлетворять условию $\mu_0 H_0 \ll B_0$. Выбранная ширина антенн w_{in} и w_{out} обеспечивает эффективное возбуждение и прием только магнито-статической части спектра СВ до максимальных значений волновых чисел порядка

$$k_{\max} < \frac{\pi}{w_{in, out}}.$$

Далее методом микромагнитного моделирования спин-волновых возбуждений в магнитных волноведущих структурах, реализованным в свободно распространяемом программном комплексе MuMax3 [21], было проведено решение задачи о возбуждении и распространении СВ. В настоящее время микромагнитное моделирование фактически является стандартным методом изучения свойств магнитных микро- и наносистем, занимающая некоторое промежуточное положение между теорией и экспериментом (условно этот метод можно назвать численным экспериментом). Разработано несколько различных подходов для решения статических и динамических задач, при этом наиболее распространённым является под-

ход, основанный на численном решении уравнения движения намагниченности Ландау–Лифшица–Гильберта (ЛЛГ) для сплошной среды:

$$\frac{\partial \mathbf{M}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\gamma}{1 + \alpha^2} \mathbf{M}(\mathbf{r}, t) \times \mathbf{H}_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) - \frac{\alpha\gamma}{M_s(1 + \alpha^2)} \mathbf{M}(\mathbf{r}, t) \times (\mathbf{M}(\mathbf{r}, t) \times \mathbf{H}_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t)),$$

где γ – гиромагнитное отношение, α – безразмерный параметр затухания, M_s – намагниченность насыщения, \mathbf{M} – намагниченность единицы объема магнетика, \mathbf{H}_{eff} – эффективное магнитное поле. При этом граничные условия при $x = 0$ и $x = L_x$ задавали в виде периодических граничных условий.

При численном интегрировании уравнения ЛЛГ учитывают только следующие типы взаимодействий: зеемановское, обменное и магнито-статическое (диполь-дипольное). В этом случае эффективное магнитное поле имеет вид:

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{\text{ms}} + \mathbf{H}_{\text{ex}},$$

где \mathbf{H}_0 – внешнее магнитное поле, \mathbf{H}_{ms} – магнито-статическое, \mathbf{H}_{ex} – обменное поле [22]. Обменным взаимодействием можно пренебречь в рассматриваемом случае толстых ферритовых пленок (порядка 10 мкм) и малых величин постоянных распространения спиновых волн ($< 10^4$ см⁻¹). В этом случае межслойное взаимодействие в наших структурах имеет только диполь-дипольный характер.

Рассмотрим трансформацию внутренних магнитных полей для LS - и HS -структур в сечении $x = L_x / 2$ (сечение А–А, рис.1б) вдоль оси z при $y = L_y / 2$ в зависимости от ширины волновода w (рис. 2). В случае $L_y = w$, т.е. двух-слойной безграничной структуры, внутреннее поле однородно и его значение равно внешнему. При уменьшении ширины волновода до значения $w = 20$ мкм внутреннее поле остается практически однородным вдоль оси z , в области волновода и в области подложки. При этом вследствие большей намагниченности волновода в LS -структуре уменьшение внутреннего поля в ней происходит значительно быстрее (при изменении ширины антенны?), чем в HS -структуре. При $w < 20$ мкм распределение H_y^{eff} вдоль оси z становится существенно неоднородным: в области подложки $z = [0, d_1]$ внутреннее поле уменьшается практически по линейному закону, в области $z = [d_1, d_2]$ распределение соответствует квазиоднородному профилю. Таким образом, из анализа распределения полей можно сделать следующий вывод: существует критическое

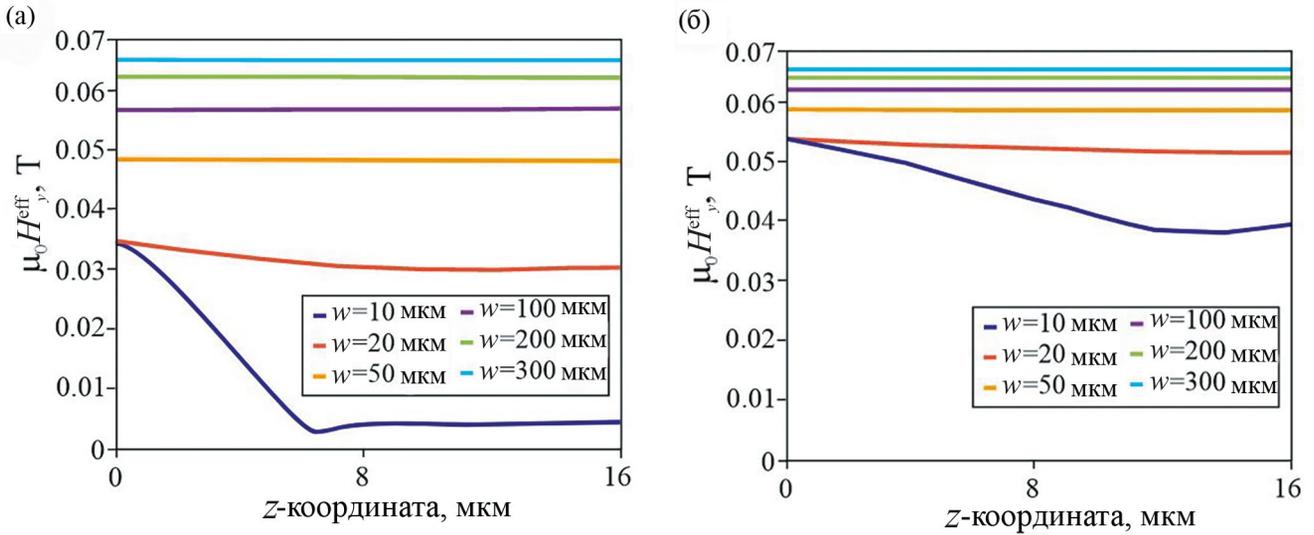


Рис. 2. Распределение $H_y^{\text{eff}}(z)$ в сечении $y = L_y / 2$ в зависимости от ширины волновода w : а) LS -структура, б) HS -структура.

значение ширины волновода $w \approx 20$ мкм, меньше которого внутренние поля подложки и волновода существенно различаются по величине и характеру пространственного распределения. В случае $w > w_c$ распределение H_y^{eff} вдоль оси z при $y = L_y / 2$ (сечение А–А) является практически однородным.

Проведем аналогичный анализ распределения H_y^{eff} в двух сечениях $z = 0$ и $z = d_1 + d_2$ структур LS и HS в зависимости от ширины волновода w (рис. 3). В случае $w > w_c$ и $w = 100$ мкм распределение внутренних полей описано ранее, т.е. оно имеет форму “вала” в области волновода и подложки, и форму “долины” вне волновода. Отметим только, что в силу большей намагниченности волновода в LS -структуре падение поля от центра волновода к его краям происходит быстрее и на большую величину. В случае $w < w_c$ (например, для $w = 10$ мкм, рис. 3) характер распределения полей существенно изменяется в области подложки ($z = 0$) для координаты y , лежащей в интервале $[(L_y - w) / 2, (L_y + w) / 2]$, и имеет форму “долины”. Вне этого интервала распределение полей практически однородно. Распределение поля в волноводе сечением $z = d_1 + d_2$ сохраняется в форме “вала”.

Таким образом, характер распределения внутренних статических полей в исследуемых структурах существенно зависит от ширины волновода w . При уменьшении w и приближении к критической ширине волновода $w_c \sim 20$ мкм распределение поля в форме “вала” сменяется на распределение в форме “долины”. Обобщая полученные результаты, можно утверждать, что при $d_2 \approx d_1$ и фиксированном w критическим значением является величина d_2 / w , зависящая в свою оче-

редь от соотношения намагниченностей насыщения подложки и волновода. Такие особенности трансформации внутреннего магнитного поля исследуемых структур в зависимости от ширины волновода отражаются и на спектре спин-волновых возбуждений, представляющих собой аналог гребенчатого волновода в интегрально оптических структурах. По сравнению с экспериментально и численно исследованной структурой гребенчатого волновода на основе пленки пермаллоя [23], в рассматриваемой структуре на основе двух слоев ЖИГ появляется возможность трансформации статических внутренних магнитных полей путем изменения намагниченности одного из слоев. В то же время двуслойные магнитные пленки можно использовать для создания меандровых волноводов для фильтрации спин-волновых сигналов [24]. При этом преимуществом гребенчатых двуслойных ЖИГ микроволноводов будет являться наличие двух разделенных рабочих диапазонов частот СВ [25]. Далее будут рассмотрены спектры СВ в таких структурах. При этом отдельное внимание будет уделено спектрам ширинных мод [26, 27].

СПЕКТРЫ СПИН-ВОЛНОВЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ И РЕЖИМЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ

После решения статической задачи перейдем к динамической задаче, а именно моделированию процессов распространения СВ в исследуемой структуре (рис. 1). Антенна P_{in} возбуждает спиновые волны, распространяющиеся в общем случае в обе стороны от антенны вдоль

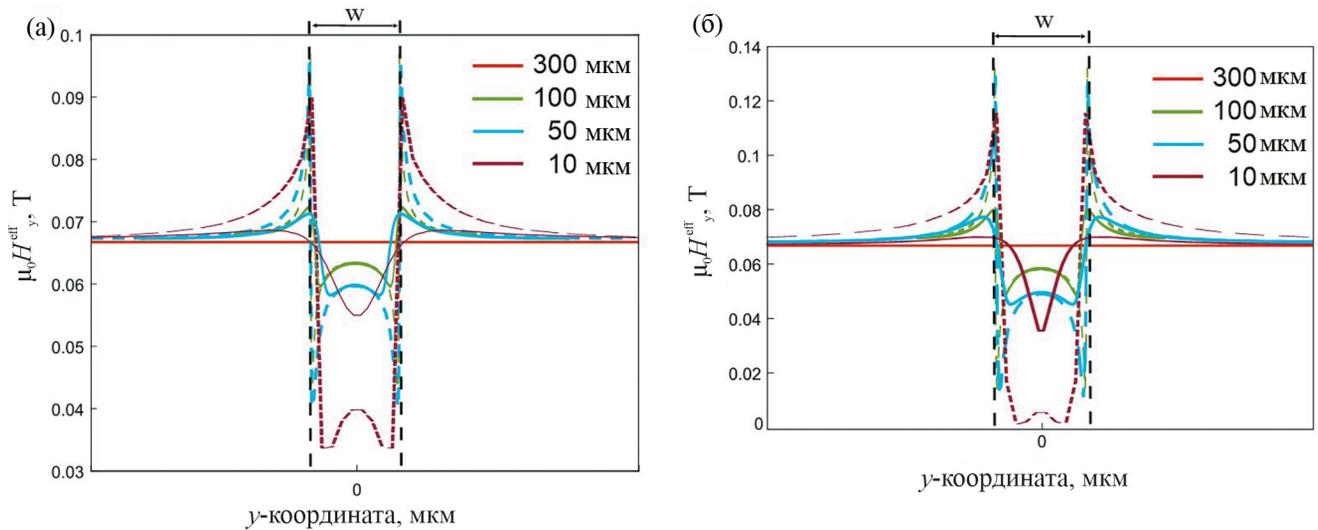


Рис. 3. Распределение $H_y^{\text{eff}}(y)$ в сечениях $z = 0$ (сплошная линия) и $z = d_1 + d_2$ (штриховая линия): а) LS -структура; б) HS -структура.

оси x с волновыми числами k_x , зависящими от направления распространения и от частоты f возбуждающего сигнала. Волны, распространяющиеся в сторону положительного направления оси x , будут характеризоваться волновыми числами k_+ , в противоположную сторону — k_- . Дисперсионные характеристики строили вдоль сечения С–С (боковое ребро структуры) D–D (сечение $L_y/2$).

Для начала рассмотрим результаты расчета дисперсионных характеристик спиновых волн для “референсной” безграничной двухслойной структуры, а именно LS .

Для интерпретации полученных результатов введем упрощенные модели структур. Заменяем волновод прямоугольного сечения $w \times d_2$ на волновод эллиптического сечения с осями w и d_2 и удалим полученный волновод от подложки на достаточно большое расстояние, чтобы исключить взаимное влияние магнитостатических полей. В этом случае внутренние магнитные поля подложки и волновода будут однородными и для их определения можно ввести соответствующие размагничивающие факторы N_x^d, N_y^d, N_z^d ($N_x^d + N_y^d + N_z^d = 1$). Размагничивающие факторы в общем случае определяются формой и соотношением геометрических размеров магнитной структуры. В частности, для подложки имеем $N_x^d = N_y^d = 0, N_z^d = 1$, для эллиптического волновода $N_x^d = 0$, а величины N_y^d, N_z^d определяются отношением d_2/w . Например, при $w = d_2$ размагничивающие факторы равны $N_y^d = N_z^d = 0.5$, а при $w = L_y$ выполняется условие $d_2/w \ll 1$ и $N_y^d \approx 0, N_z^d \approx 1$. При намагничивании структур до насыщения внутренние

магнитостатические поля могут быть найдены из выражения: $H_{\text{ms},i} = -N_i^d M_{s,i}$, $i = x, y, z$, где M_s — намагниченность насыщения подложки или волновода. Таким образом, при намагничивании подложки вдоль оси y магнитное поле внутри подложки будет однородно и равно внешнему. Аналогичная ситуация реализуется и для эллиптического волновода с размерами $d_2/w \ll 1$. В случае $w = d_2$ внутреннее поле волновода будет однородно и равно $H_{\text{eff},y} = H_{\text{ext},y} + H_{\text{ms},y} = H_{\text{ext}} - 0.5M_s$. Отметим, что внутреннее поле волновода с большей намагниченностью при одинаковых отношениях осей эллипсоида будет всегда меньше внутреннего поля волновода с меньшей намагниченностью. Возвращаясь к изолированному волноводу с прямоугольным поперечным сечением $w \times d_2$, отметим, что в этом случае внутреннее магнитное поле будет неоднородным вдоль оси y , за исключением случая $w = L_y$, и практически однородным вдоль осей x и z . При достаточно малых отношениях d_2/w можно перейти к усредненному вдоль оси y внутреннему магнитостатическому полю и ввести вдоль этого направления соответствующий эффективный размагничивающий фактор. При сближении подложки и волновода возникающее между ними магнитостатическое взаимодействие приводит к формированию неоднородных внутренних полей и в подложке. Очевидно, что область неоднородности внутри подложки будет иметь характерные размеры порядка ширины волновода w , если волновод находится на поверхности подложки.

Расчеты показали, что существуют две низкочастотные ветви (c, d) с началом спектра ($k=0$) на частоте f_{p1} и две высокочастотные ветви

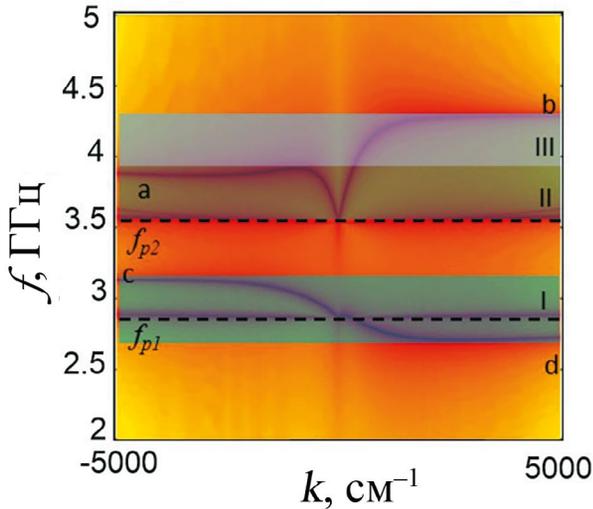


Рис. 4. Дисперсионная характеристика СВ в двухслойной безграничной референсной LS -структуре: пунктирными линиями показаны частоты f_{p1}, f_{p2} начала ветвей дисперсионных характеристик, символами (a, b, c, d) отмечены отдельные дисперсионные ветви, цифрами (I, II, III) отмечены характерные частотные области.

(a, b) с началом спектра на частоте f_{p2} (рис. 4). Как и в “референсной” структуре, внутреннее поле однородно и равно внешнему так как $N_x^d = N_y^d = 0, N_z^d = 1$, а частоты f_{p1}, f_{p2} являются частотами поперечного ФМР и приблизительно определяются формулами Киттеля:

$$f_{p1} = \mu_0 \gamma \sqrt{H_{\text{ext}} (H_{\text{ext}} + M_{s1})},$$

$$f_{p2} = \mu_0 \gamma \sqrt{H_{\text{ext}} (H_{\text{ext}} + M_{s2})}.$$

Анализ поперечного распределения волн показал, что ветви b и c относятся к спиновым волнам, распространяющимся по внешним поверхностям слоев. Ветвь a соответствует волне, распространяющейся по внутренней поверхности слоя с меньшей намагниченностью (т.е. подложки), ветвь d – волне, распространяющейся по внутренней поверхности слоя с большей намагниченностью (т.е. волновода). Кроме того, из анализа дисперсионных характеристик следует, что существуют различные режимы распространения спиновых волн. Частотная область I соответствует режиму одноволнового распространения (за исключением области малых волновых чисел вблизи f_{p1}) [28–32]. В этом режиме на частоте f из области I волна распространяется только в одну сторону. В частности, в области I на частоте $f < f_{p1}$ фазовая скорость положительна, а групповая скорость отрицательна (обратная волна). На частоте $f > f_{p1}$ фазовая скорость отрицательна, и групповая скорость отрицательна (прямая волна). Следовательно, в частотной области I

спиновая волна переносит энергию только в направлении $x = -\infty$.

Область II соответствует режиму невзаимного распространения спиновых волн, $k_+(f) \neq k_-(f)$. Область III соответствует одноволновому режиму распространения спиновых волн, фазовые и групповые скорости совпадают по знаку, и энергия переносится в направлении $x = +\infty$. Таким образом, в двухслойной “референсной” структуре существует две частотные области существования спиновых волн и несколько режимов их распространения.

Далее рассмотрим, как видоизменяется дисперсионная характеристика при изменении ширины волновода для LS - и HS - структур (рис. 5 и рис. 6) с периодическими граничными условиями при $y=0, y=L_y$, в зависимости от ширины волновода w при его возбуждении антенной длиной $L_a = w$. Сначала проведем классификацию спектров спиновых волн, полученных в сечениях D–D (рис. 5а) и С–С (рис. 5б), при ширине волновода w . В регионе R_1 находятся ветви объемных ширинных мод, в регионе R_2 присутствуют ветви как объемных, так и поверхностных ширинных мод, в регионе R_3 располагаются ветви поверхностных ширинных мод с невзаимным или одноволновым характером распространения. Как видно из рис. 5б, вдоль сечения С–С также распространяются волны в частотном регионе R_2 . Анализ показывает, что области подложки вне области волновода, т.е. в диапазоне значений координаты y $[0, L_y/2 - w/2]$ и $[L_y/2 + w/2, L_y/2]$ и в силу периодичности структуры их можно трактовать как два однослойных волновода с намагниченностью M_{s1} и толщиной d_1 , сформированных в подложке.

Будем называть их боковыми волноводами, а двухслойную область между ними шириной w и толщиной $d_1 + d_2$ – центральным волноводом. Каждый из боковых волноводов имеет ширину $w_s \approx L_y - w$. Как показывают результаты решения статической задачи, внутри этих волноводов внутреннее поле неоднородно и имеет распределение типа “долина”. Эти волноводы отделены друг от друга областью шириной w , в которой располагается антенна. Антенна шириной w перекрывает по толщине область волновода и подложки и возбуждает СВ, распространяющиеся в центральном и двух боковых волноводах.

В силу ограниченных поперечных размеров боковых волноводов спектр волн также будет дискретным и включать в себя ветви ширинных мод. Однако в боковых волноводах могут распространяться и вытекающие моды центрального волновода. Регион R_2 на рис. 5а и рис. 5б отмечает частотную область перекрытия дис-

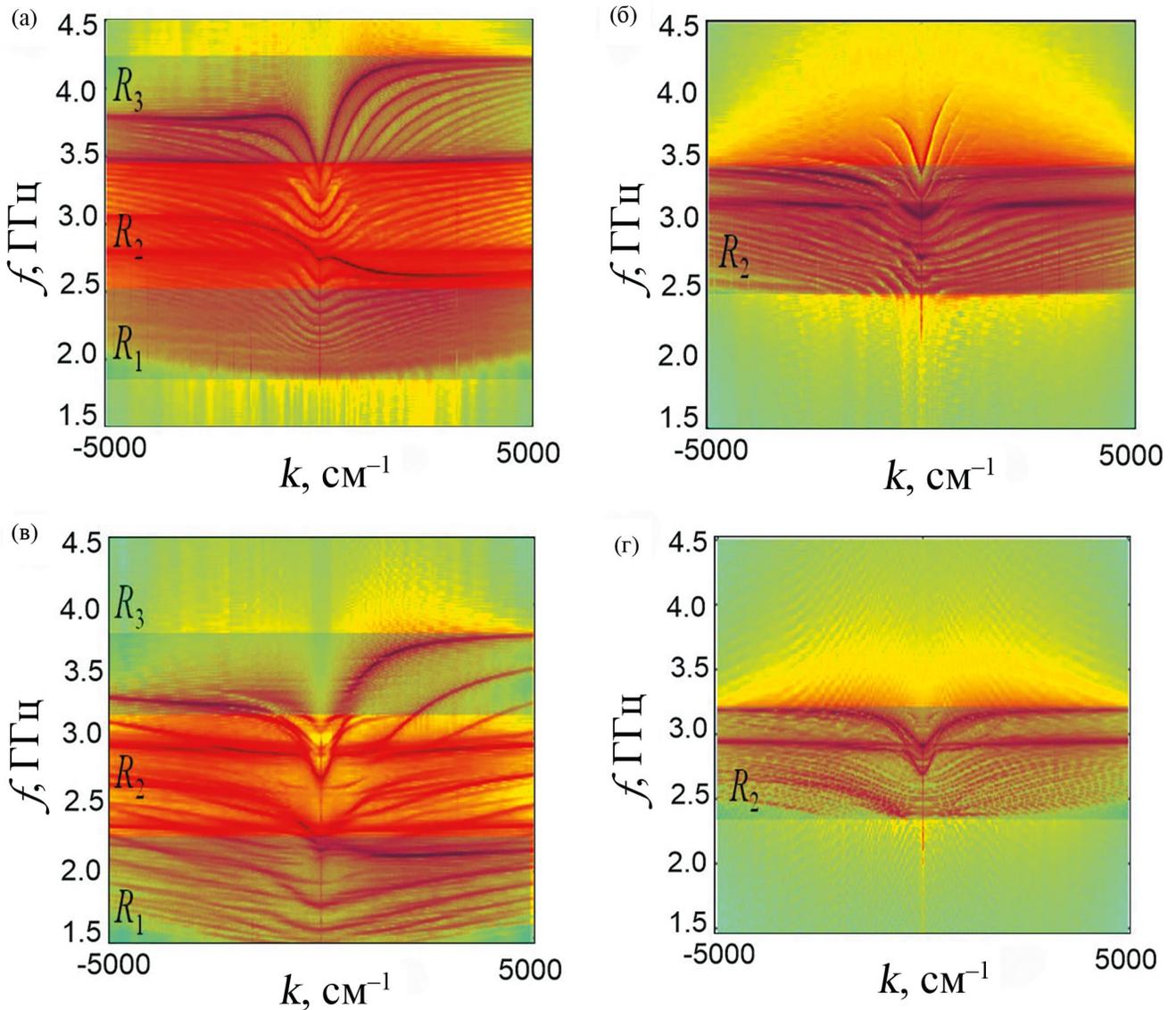


Рис. 5. Дисперсионные характеристики спиновых волн и частотные регионы различных режимов распространения в зависимости от ширины волновода w в различных сечениях периодической структуры LS -типа. а, в – сечение $D-D$, б, г – сечение $C-C$; а, б – $w=200$ мкм, в, г – $w=50$ мкм.

персионных характеристик волн центрального и боковых волноводов. Таким образом, регион R_2 рис. 5б включает в себя направляемые моды боковых и вытекающих мод центрального волновода. В регионах R_1 и R_3 находятся только направляемые моды центрального волновода, а в регионе R_2 как направляемые, так и вытекающие в боковые волноводы моды спиновых волн. С точки зрения практического применения наибольший интерес представляют направляемые моды центрального волновода, поэтому ограничимся анализом волн только такого типа.

Рассмотрим трансформацию спектров спиновых волн в соответствующих регионах при уменьшении ширины волновода w . Положение

и частотная ширина региона R_2 остаются практически неизменными, так как они определяются только величиной внутренних магнитных полей в боковых волноводах. Из решения статической задачи следует, что эти поля практически не зависят от ширины w . В случае центрального волновода при уменьшении ширины w его внутренние поля уменьшаются, регионы R_1 и R_3 сдвигаются вниз по частоте, при этом частотная ширина региона R_3 уменьшается, а R_1 увеличивается (рис. 5а, в). Спектр ширинных мод становится более разреженным и возможна реализация квази-одномодового одноволнового режима распространения в центральном волноводе, например, на частоте $f=3.5$ ГГц и выше (рис. 5в).

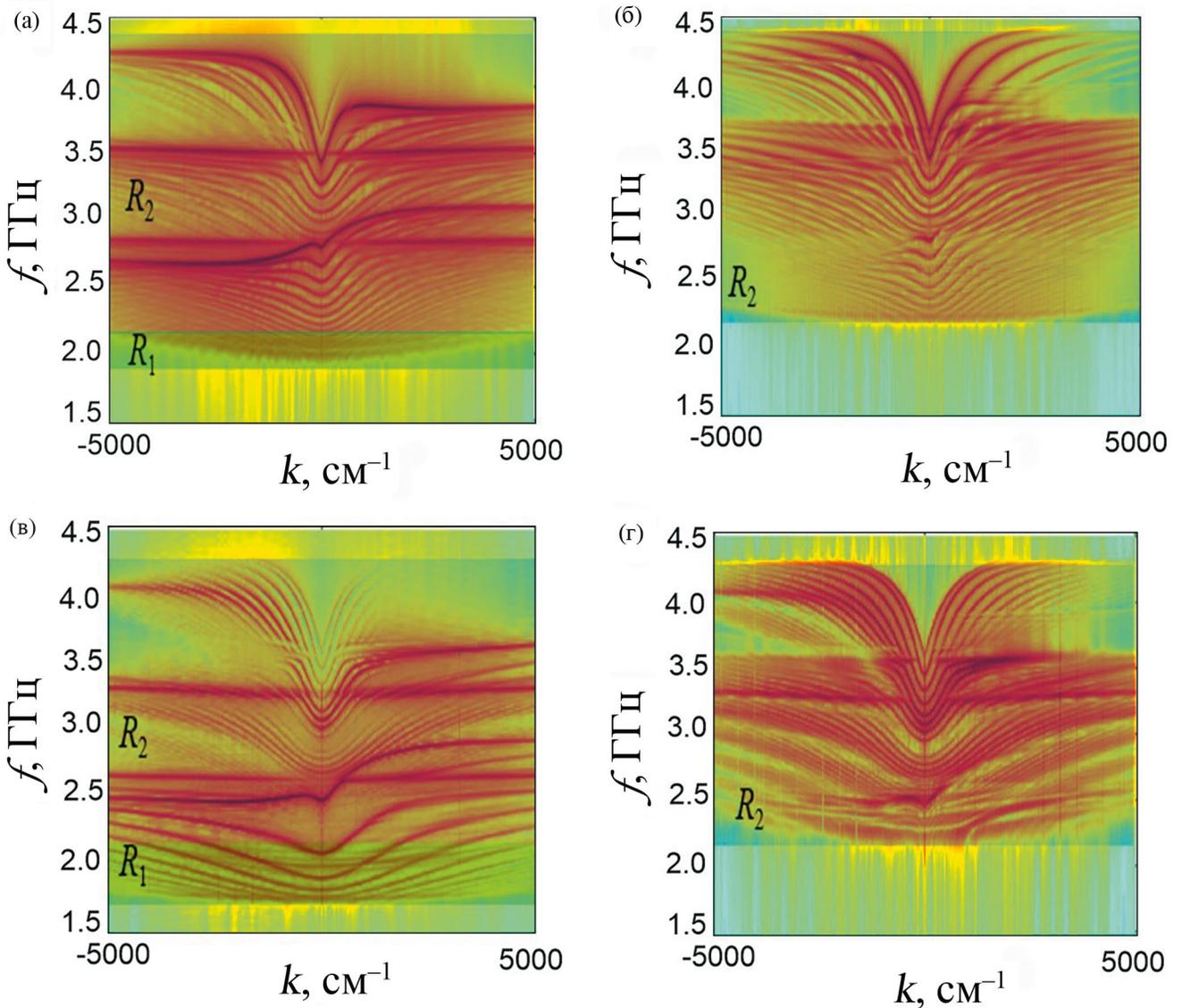


Рис. 6. Дисперсионные характеристики спиновых волн и частотные регионы различных режимов распространения в зависимости от ширины волновода w в различных сечениях периодической структуры HS -типа. а, в – сечение $D-D$, б, г – сечение $C-C$; а, б – $w=200$ мкм, в, г – $w=50$ мкм.

Рассмотрим трансформацию дисперсионных характеристик, режимов работы и проведем классификацию волн в системе планарных магнитных гребенчатых микроволноводов HS -типа с периодическими граничными условиями при $y=0$, $y=L_y$, в зависимости от ширины волновода w при его возбуждении антенной длиной $L_a=w$. Как видно из представленных результатов (рис. 6), при любой ширине w наблюдается перекрытие спектров спиновых волн в центральном и боковых волноводах в частотном регионе, обозначенном R_2 . В боковых волноводах и центральном волноводе дисперсионные характеристики в регионе R_2 представляют собой наложение ширинных мод, относящихся к различным волноводам, т.е. в этом регионе моды всех волноводов являются вытекающими. С уменьшением шири-

ны волновода w частотная ширина и положение региона R_2 для волн в центральном и боковых волноводах практически не изменяется (рис. 6).

К региону R_2 в низкочастотной области примыкает регион R_1 , в котором моды центрального волновода являются направляемыми (рис. 6а, в). При уменьшении ширины волновода частотный диапазон региона R_1 увеличивается и его нижняя граница смещается в область более низких частот. При этом до значений $w_c \sim 20$ мкм направляемыми модами центрального волновода являются только объемные моды спиновых волн с взаимным характером распространения (рис. 6а, б).

Таким образом, из анализа спин-волновых возбуждений в системе планарных магнитных гребенчатых микроволноводов HS -типа с периодическими граничными условиями можно сделать

вывод, что при любых значениях ширины w центрального волновода существуют два смежных частотных региона. В высокочастотном регионе реализуется режим с вытекающими модами структуры, а в низкочастотном регионе — режим с направляемыми модами центрального волновода. При этом частотный диапазон режима направляемых мод расширяется с уменьшением ширины центрального волновода и его нижняя граница сдвигается в сторону более низких частот.

ВЫВОДЫ

Выполнено теоретическое исследование спектров спин-волновых возбуждений в периодических системах планарных магнитных микроволноводов гребенчатого типа.

На основе метода микромагнитного моделирования проведена классификация спектров спиновых волн, выделен класс направляемых, вытекающих и краевых спиновых мод. Исследованы различные режимы распространения спиновых волн (взаимный, невзаимный, одноволновой).

Показана трансформация спектров СВ в зависимости от типа структуры и ширины центрального волновода. В частности, продемонстрировано, что в системе планарных магнитных гребенчатых микроволноводов LS -типа с периодическими граничными условиями при ширине центрального волновода $w > 10 \mu\text{m}$ наблюдаются два несмежных частотных региона существования направляемых мод центрального волновода. В высокочастотном регионе ширинные моды спиновых волн обладают свойствами невзаимности и возможна реализация одноволнового режима распространения.

В системе планарных магнитных гребенчатых микроволноводов HS -типа при любых значениях ширины центрального волновода существуют два смежных частотных региона: в высокочастотном регионе реализуется режим с вытекающими модами структуры, в низкочастотном регионе реализуется режим с направляемыми модами центрального волновода.

Показано, что в системах обоих типов в области сильно неоднородных магнитных полей могут существовать моды краевых волн, обладающие взаимным характером распространения.

Полученные результаты могут быть использованы для расширения и уточнения физики волновых процессов в сложных магнитных структурах, в том числе в системах спин-орбитроники на основе тонких магнитных пленок [33], а сами рассмотренные периодические системы планарных магнитных микроволноводов гребенчатого типа могут быть использованы для расширения

функциональных свойств элементов магноники и спинтроники, за счет возможности работы в двух диапазонах частот при заданном магнитном поле.

Результаты микромагнитного моделирования подтверждены сравнением с ранее полученными аналитическими и экспериментальными результатами для поперечно ограниченных двухслойных магнитных пленок.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-79-10191 (<https://rscf.ru/project/20-79-10191/>), ФГБОУ ВО “Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского”, Саратовская обл.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kruglyak V.V., Demokritov S.O., Grundler D.* Broadband injection and scattering of spin waves in lossy width-modulated magnonic crystal waveguides // *Magnonics. J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V. 43. No.26. P. 264001(14). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/13/135003>
2. *Гуревич А.Г.* Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1973. 591 с.
3. *Ахизер А.И., Барьяхтар В.Г., Пелетминский С.В.* Спиновые волны. М.: Наука, 1967. 368 с.
4. *Гуревич А.Г., Мелков Г.А.* Магнитные колебания и волны. М.: Физматлит, 1994. 464 с.
5. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* К теории дисперсии магнитной проницаемости ферромагнитных тел / Ландау Л.Д. Собрание трудов в 2 т. Под ред. Е. М. Лифшица. М.: Наука, 1969. Т. 1. 512 с.
6. *Cherepanov V., Kolokolov I., and Lvov V.* The saga of YIG: Spectra, thermodynamics, interaction and relaxation of magnons in a complex magnet // *Phys. Rep.* 1993. V. 229. P. 81. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(93\)90107-0](https://doi.org/10.1016/0370-1573(93)90107-0)
7. *Glass H.L.* Ferrite films for microwave and millimeter-wave devices // *Proc. IEEE.* 1988. V. 76. P. 151. <https://doi.org/10.1109/5.4391>
8. *Geller S., Gilleo M.A.* Structure and ferrimagnetism of yttrium and rare-earth-iron garnets // *Acta Crystallogr.* 1957. V. 10. P. 239. <https://doi.org/10.1107/S0365110X57000729>
9. *Klingler S., Chumak A., Mewes T., Khodadadi B., Mewes C., Dubs C., Surzhenko O., Hillebrands B., and Conca A.* Measurements of the exchange stiffness of YIG films by microwave resonance techniques // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2015. V. 48. P. 015001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/1/015001>
10. *Serrao C.R., Sahu J.R., Ramesha K., and Rao C. N.R.* Magnetoelectric effect in rare earth ferrites // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. P. 016102. <https://doi.org/10.1063/1.2946455>

11. *Sadovnikov A.V., Odintsov S.A., Beginin E.N., Grachev A.A., Gubanov V.A., Sheshukova S.E., Sharaevskii Yu.P., Nikitov S.A.* Nonlinear Spin Wave Effects in the System of Lateral Magnonic Structures // *JETP Letters*. 2018. V. 107(1). P. 25–29.
<https://doi.org/10.1134/S0021364018010113>
12. *Sadovnikov A.V., Bublikov K.V., Beginin E.N., Sheshukova S.E., Sharaevskii Yu.P., Nikitov S.A.* Nonreciprocal propagation of hybrid electromagnetic waves in a layered ferrite–ferroelectric structure with a finite width // *JETP Lett.* 2015. V. 102. P. 142–147.
<https://doi.org/10.1134/S0021364015150102>
13. *Kalyabin D.V., Sadovnikov A.V., Beginin E.N., Nikitov S.A.* Surface spin waves propagation in tapered magnetic stripe // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 126. P. 173907.
14. *Odintsov S.A., Beginin E.N., Sheshukova S.E., Sadovnikov A.V.* Reconfigurable Lateral Spin-Wave Transport in a Ring Magnonic Microwaveguide // *JETP Lett.* 2019. V. 110. P. 430–435.
<https://doi.org/10.1134/S0021364019180061>
15. *Davies C.S., Sadovnikov A.V., Grishin S.V., Sharaevskii Yu.P., Nikitov S.A., Kruglyak V.V.* Generation of propagating spin waves from regions of increased dynamic demagnetising field near magnetic antidots // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 107. P. 162401.
<https://doi.org/10.1063/1.4933263>
16. *Vysotskii S.L., Sadovnikov A.V., Dudko G.M., Kozhevnikov A.V., Khivintsev Y.V., Sakharov V.K., Novitskii N.N., Stognij A.I., Filimonov Y.A.* Spin-waves generation at the thickness step of yttrium iron garnet film // *Appl. Phys. Lett.* 2020. V. 117. P. 102403.
<https://doi.org/10.1063/5.0018388>
17. *Chumak A.V., Kabos P., Wu M., Abert C., Adelman C., Adeyeye A.O., Akerman J., Aliev A. et al.* Advances in Magnetics Roadmap on Spin-Wave Computing. Advances in Magnetics Roadmap on Spin-Wave Computing // *IEEE Trans. Magn.* 2022. V. 58 (6). Article 0800172.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2022.3149664>
18. *Khitun A.* Multi-frequency magnonic logic circuits for parallel data processing // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111 (5). P. 054307.
<https://doi.org/10.1063/1.3689011>
19. *Одинцов С.А., Локк Э.Г., Бегинин Е.Н., Садовников А.В.* Эффекты нелинейности при распространении спиновых волн в двуслойном магнетонном волноводе // *ФТТ*. 2022. Т. 9. С. 1263–1266.
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2022.09.52813.06НН>
20. *Odintsov S.A., Sheshukova S.E., Nikitov S.A., Lock E.H., Beginin E.N., and Sadovnikov A.V.* Nonreciprocal spin wave propagation in bilayer magnonic waveguide // *J. Magn. Mater.* 2021. V. 546. P. 168736.
<https://doi.org/10.32362/2500-316X-2022-10-4-55-64>
21. *Vansteenkiste A., Leliaert J., Dvornik M., Helsen M., Garcia-Sanchez F., Waeyenberge B.V.* The design and verification of MuMax3 // *AIP Advances*. 2014. V. 4. (10). P. 107133.
22. *Demokritov S., Slavin A.* Magnonics: From Fundamentals to Applications // *Topics in Applied Physics* 2012. V. 125. Springer Berlin Heidelberg.
23. *Demidov V.E., Urazhdin S., Zholud A., Sadovnikov A.V., Demokritov S.O.* Dipolar field-induced spin-wave waveguides for spin-torque magnonics // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106. P. 022403.
24. *Gubbiotti G., Sadovnikov A., Beginin E., Sheshukova S., Nikitov S., Talmelli G., Asselberghs I., Radu I.P., Adelman C., and Ciubotaru F.* Magnonic band structure in CoFeB/Ta/NiFe meander-shaped magnetic bilayers // *Phys. Rev. Appl.* 2021. V. 15. P. 014061.
25. *Филимонов Ю.А., Шеин И.В.* Внутренние магнито-статические волны в структуре с двумя анизотропными ферритовыми слоями // *ЖТФ*. 1992. Т. 62 (1). P. 187–196.
26. *O’Keeffe T.W., Patterson R.W.* Magnetostatic surface-wave propagation in finite samples // *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. P. 4886–4895.
27. *Bajpai S.N.* Excitation of magnetostatic surface waves: Effect of finite sample width // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 58. P. 910–913.
<https://doi.org/10.1063/1.336164>
28. *Grassi M., Geilen M., Louis D., Mohseni M., Brächer T., Hehn M., Stoeffler D., Bailleul M., Pirro P., Henry Y.* Slow-Wave-based nanomagnonic diode // *Phys. Rev. Appl.* American Physical Society. 2020. V. 14. № 2. P. 1.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.14.024047>
29. *Kalinikos B.A., and Slavin A.N.* Ferromagnetic Films With Mixed Exchange Boundary // *J. Phys. C. Solid State Phys.* 1986. V. 19. P. 7013–7033.
30. *Damon R.W., Eshbach J.R.* Magnetostatic modes of a ferromagnet slab // *J. Phys. Chem. Solids*. 1961. V. 19 (3-4). P. 308–320.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90041-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90041-5)
31. *Stancil D., Prabhakar A.* Spin Waves: Theory and Applications. New York: Springer, 2009. 346 p.
32. *Lan J., Yu W., Wu R., Xiao J.* Spin-Wave Diode // *Phys. Rev. X*. 2015. V. 5. № 4. P. 041049.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevX.5.041049>
33. *Самардак А.С., Колесников А.Г., Давыденко А.В., Стеблій М.Е., Ознев А.В.* Топологически нетривиальные спиновые текстуры в тонких магнитных пленках // *Физика металлов и металловедение*. 2022. Т. 123. № 3. С. 260–283.
<https://doi.org/10.31857/S0015323022030093>

Peculiarities of the Spin Wave Spectrum in Transversely Confined YIG Microwaveguides with Inhomogeneous Magnetization Profile

Y. V. Aleksandrova^{1, *}, E. N. Beginin¹, S. E. Sheshukova¹, A. V. Sadovnikov¹

¹Saratov State University, Saratov, 410012 Russia

*e-mail: jvalexandrova@gmail.ru

A study of spin wave spectra in a two-layer structure of iron-yttrium garnet (YIG) with different magnitudes of the saturation magnetizations of the layers has been carried out. Different modes of spin wave propagation (reciprocal, nonreciprocal, single-wave) depending on the type of structure and width of the central waveguide are investigated. The classification of spin wave spectra is carried out, and the class of guided, outgoing, and edge spin modes is identified. In particular, it is shown that in a system of planar magnetic comb-type *LS*-type ($M_{s1} < M_{s2}$) microwave guide tubes with periodic boundary conditions, two non-contiguous frequency regions of existence of guided modes of the central waveguide are observed for a width w of the central waveguide. Two adjacent frequency regions exist in the system of planar magnetic comb-type *HS*-type ($M_{s1} > M_{s2}$) microwave guide tubes at any values of the width of the central waveguide: in the high-frequency region, the mode with outflowing modes of the structure is realized, while in the low-frequency region, the mode with guided modes of the central waveguide is realized. It is shown that in systems of both types in the region of strongly inhomogeneous magnetic fields there can exist modes of boundary waves having a mutual character of propagation. The results obtained can be used to expand and clarify the physics of wave processes in complicated magnetic structures.

Keywords: multilayer magnetic films, magnonics, spin waves, YIG, spin wave dispersion, micromagnetic modeling

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬ-ЦИНКОВОГО
ФЕРРИТОВОГО ПОРОШКА С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ
ДИСПЕРСНОСТИ© 2024 г. С. А. Бобуек^{а, *}, А. П. Суржиков^а, Е. Н. Лысенко^а, Е. В. Николаев^а, В. Д. Сальников^б^а Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия^б Балтийский федеральный университет имени И. Канта, ул. Александра Невского, 14, Калининград, 236041 Россия

* e-mail: sab45@tpu.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023 г.

После доработки 29.12.2023 г.

Принята к публикации 10.01.2024 г.

Рассмотрено влияние дисперсности порошка никель-цинкового феррита состава $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ на его магнитные свойства. Материал синтезирован по керамической технологии с предварительной механической активацией прекурсоров. Варьирование дисперсности достигали различными режимами его сухого измельчения в шаровой мельнице. Установлены закономерности изменения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы от режимов измельчения и удельной площади поверхности порошка. Определены изменения в характере протекания магнитного фазового перехода в области температуры Кюри у материалов с различной степенью дисперсности.

Ключевые слова: никель-цинковый феррит, керамические порошки, БЭТ, лазерная дифракция, термомагнитометрия

DOI: 10.31857/S0015323024040035, EDN: WROBXV

ВВЕДЕНИЕ

Никель-цинковые ферриты (НЦФ) относятся к магнитомягким керамическим материалам с ГЦК-структурой шпинели (пространственная группа $Fd-3m$). Общая формула ферритов данного семейства $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 < x_{\text{Zn}} < 1$).

В настоящее время НЦФ находят свое применение в СВЧ-технике [1], электронике [2], газоанализаторах [3], измерителях механических напряжений [4], магниторезистивных элементах [5], магнитной гипертермии [6] и многих других научно-технических сферах. Поскольку для решения широкого спектра прикладных задач необходимы материалы с различными техническими характеристиками, в настоящее время ведутся многочисленные исследовательские работы, направленные на модификацию физических свойств данных ферритометаллов.

Большой интерес исследователей вызывает влияние концентрации цинка в составе НЦФ на их магнитные свойства. Например, в работе [6] выявлено, что при повышении концентрации цинка происходит повышение намагниченности насыщения, однако при значениях $x_{\text{Zn}} > 0.5$ данный магнитный параметр начинает умень-

шаться. Первоначальная тенденция увеличения намагниченности объясняется вытеснением диамагнитными катионами Zn^{2+} магнитоактивных Fe^{3+} из тетраэдрических пустот в октаэдрические, что уменьшает их вклад в компенсацию магнитного момента Ni^{2+} . Дальнейшее повышение концентрации цинка приводит к ослаблению сверхобменного взаимодействия между тетра- и октаэдрическими подрешетками, и доминирующим становится куда более слабый сверхобмен между двумя октаэдрическими подрешетками феррошпинели, что и приводит к уменьшению намагниченности.

В работе [7] также получили значение критической концентрации цинка, при превышении которой намагниченность насыщения феррита начинала уменьшаться. Она оказалась равной $x_{\text{Zn}} = 0.4$. Более того, было выявлено, что среди всей широкой линейки составов феррит с $x_{\text{Zn}} = 0.3$ выделяется двумя ключевыми особенностями. Обладая большой намагниченностью насыщения, он также имеет высокую температуру Кюри, превышающую 400°C , что позволяет его использовать в широком диапазоне рабочих температур. Данный фактор послужил основной причиной для выбора НЦФ состава

$Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ в качестве объекта исследований в настоящей работе.

Магнитные характеристики НЦФ-порошков могут различаться даже в тех случаях, когда их составы идентичны. Например, разница между значениями удельной намагниченности насыщения НЦФ $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, полученными в работах [8] и [9], составляет более 35 Гс·см³/г. Кроме того, возможны сильные различия по величине коэрцитивной силы H_c . Так, для НЦФ $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$, в работе [10] получено значение $H_c = 184$ Э, в то время как в [11] для материала того же состава коэрцитивная сила составила всего 15 Э. Столь сильные различия магнитных характеристик могли быть вызваны особенностями микроструктуры материалов, определяемой в том числе и средним размером частиц порошка.

На практике также имеет место целенаправленное изменение степени дисперсности ферритовых порошковых материалов для модификации их магнитных свойств. Одним из примеров такого рода модификаций может служить феномен суперпарамагнетизма, характерный также и для рассматриваемых в настоящей работе порошков НЦФ [12, 13].

Существует достаточно большое количество исследований, посвященных выявлению зависимости магнитных свойств порошковых материалов от размера частиц. Так, в работах [14, 15] изменяли температуру Кюри нанопорошков НЦФ состава $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$, путем диспергирования исходного материала в шаровой мельнице. В работе [16], измельчая порошок НЦФ композиции $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$, фиксировали размер частиц, при котором материал начинал проявлять суперпарамагнитные свойства. Метод определения данного критического размера был основан на измерении коэрцитивной силы порошка, которая достигает своего максимума при переходе структуры ферромагнетика от многодоменного состояния к однодоменному.

Отличительной чертой большинства подобного рода работ является рассмотрение в качестве объекта исследования наноматериалов. При этом закономерности изменения магнитных

свойств с изменением микроструктуры у ферритовых порошков с более низкой дисперсностью изучены весьма слабо. Это подтверждает актуальность настоящей работы, целью которой является выявление зависимости коэрцитивной силы, намагниченности, а также параметров магнитного фазового перехода в области точки Кюри микронного ферритового порошка состава $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ от степени его дисперсности.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Никель-цинковый феррит $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ был синтезирован керамическим методом с предварительной механической активацией оксидной смеси NiO–ZnO–Fe₂O₃ в шаровой мельнице Retsch Emax в течение 60 мин при частоте оборотов размольной гарнитуры 1000 об/мин (материал стаканов и шаров – сталь, отношение массы загружаемого порошка к массе шаров 1:10). Механоактивация прекурсоров приводит к повышению их реакционной способности, что позволило провести синтез НЦФ при изотермической выдержке 900°С в течение 240 мин. Для сравнения в работах [8, 17] ферритизацию проводили при температурах выше 1000°С.

Фазовый состав полученного феррита контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА). Измерения осуществлялись в диапазоне углов 2θ 15°–100, скорость сканирования 1.2°/мин при шаге 0.02°. Напряжение на рентгеновской трубке с медным анодом 30 кВ, ток 25 мА. Обработку рентгенограмм осуществляли в программной среде PowderCell 2.5.

Для варьирования дисперсности синтезированные образцы НЦФ измельчали в мельнице при девяти различных режимах, указанных в табл. 1.

Контроль дисперсности проводили методами лазерной дифракции и Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Выбор данных методов основан на их активном применении при изучении структурных свойств порошковой ферритовой керамики [18–20].

Таблица 1. Шифры образцов НЦФ, измельченных в шаровой мельнице при различных условиях

Время, мин	Частота вращения, об/мин		
	500	1000	1500
15	S1	S4	S7
30	S2	S5	S8
60	S3	S6	S9

S0 – образец НЦФ без измельчения

Измерения магнитных свойств образцов проводили с помощью вибрационного магнитометра VSM Lakeshore 7400 System в магнитном поле ± 16 кЭ при комнатной температуре (~ 300 К). Для оценки намагниченности насыщения (M_S) был применен закон приближения к насыщению (1):

$$M(H) = M_S \cdot \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2}\right), \quad (1)$$

где A и B – свободные параметры подгонки; H – напряженность магнитного поля.

Измерительная ячейка представляла собой алюминиевый тигель с крышкой, в котором образец плотно запечатывали холодной сваркой для фиксации, чтобы избежать движения его частиц в магнитном поле. Пробу для магнитных измерений готовили в виде тонкого диска, что позволило не учитывать размагничивающий фактор. Дополнительную фиксацию клеем не использовали, т.к. при данной конфигурации магнитометра это не влияет на характер и качество измерений. Массу навесок измеряли аналитическими весами Ohaus PA214 с точностью 0.1 мг. Относительная погрешность измерения массы навесок составляла порядка 5% и формировала основной вклад в неопределенность измерения гистерезисных характеристик.

Данные о характере протекания фазового перехода в области температуры Кюри получены методом термомагнитометрии (ТММ), проведенной на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449C Jupiter. Данный вид термического анализа представляет собой термогравиметрию в постоянном магнитном поле и активно применяется при исследовании магнитных фазовых переходов в ферро- и ферромагнитных соединениях [17, 21–25]. Устройство экспериментальной ячейки для проведения ТММ показано на рис. 1.

Ячейка представляет из себя термовесы, с внешней стороны которых установлены два постоянных магнита, создающих магнитное поле напряженностью ~ 5 Э. Данные магниты установлены немного выше уровня расположения образца. Это приводит к тому, что исследуемые ферриты, обладающие спонтанной намагниченностью, втягиваются полем и оказывают на весы меньшее давление. Затем при нагревании до температуры Кюри НЦФ теряют свою намагниченность и прекращают взаимодействовать с внешним магнитным полем, в связи с чем на термограмме появляется аномалия, связанная с повышением веса (рис. 2).

Анализ аномалии по термогравиметрической (ТГ) и деривативной термогравиметрической (ДТГ) кривым позволяет получить ин-

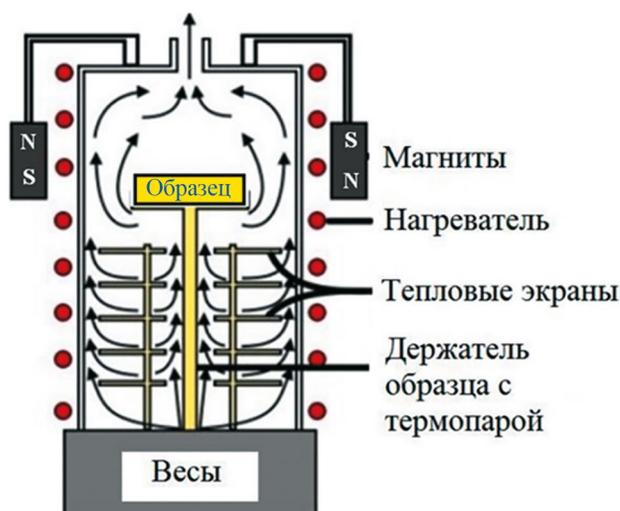


Рис. 1. Экспериментальная ячейка для проведения ТММ [7].

формацию о магнитном фазовом переходе. Его главными показателями являются: температурный диапазон перехода ΔT ($^{\circ}\text{C}$) – диапазон, в котором наблюдается аномалия повышения веса; Δm (%) – относительное увеличение веса; T_K ($^{\circ}\text{C}$) – температура Кюри, соответствующая температуре, при которой скорость нарастания веса была максимальной (положение пика ДТГ-кривой).

Все измерения проведены на воздухе. Нагрев производили до температуры 800°C . Скорость нагрева $50^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. При этом все ТГ-кривые, приведенные в работе, являются разностью между кривыми ТММ-анализа для исследуемого образца и контрольными кривыми, полученными в ходе термогравиметрии соответствующих образцов без системы из двух постоянных маг-

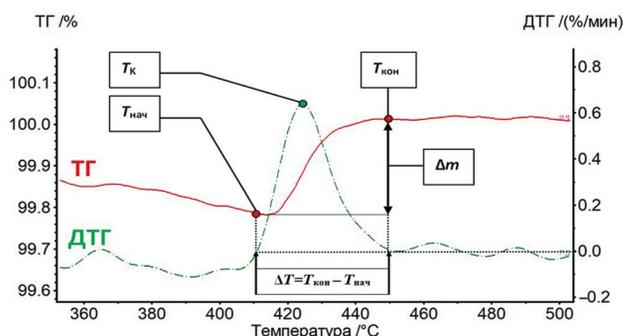


Рис. 2. Параметры термической аномалии на ТГ/ДТГ-кривых, получаемых в ходе ТММ магнитных образцов: $T_{\text{нач}}/T_{\text{кон}}$ – температура начала/окончания перехода; ΔT – температурный диапазон перехода; Δm – весовая ступень перехода; T_K – температура Кюри.

нитов. Это было сделано как для компенсации сторонних процессов, связанных с изменением массы образца (десорбция, окисление и т.д.), так и для учета влияния магнитного поля Земли.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Рентгеновская дифрактометрия. РФА синтезированного НЦФ показал его монофазность: все рефлексы соответствуют ферритовой фазе $Ni_{0.73}Zn_{0.29}Fe_{1.98}O_4$ (карточка 04-002-3818 [7]). Рентгенограмма представлена на рис. 3. Параметр кристаллической ячейки составил 8.371 Å, что хорошо согласуется со значениями, полученными в [7, 14, 25] для феррита этой композиции.

Анализ дисперсности порошка по методу БЭТ. Столбчатая диаграмма с полученными данными по площади удельной поверхности порошков НЦФ представлена на рис. 4. С увеличением частоты измельчения до 1000 об/мин удельная площадь сначала начинает расти, а затем наблюдается тенденция к ее уменьшению. Причиной этому может быть появление крупных агломератов частиц, которые образуются на вы-

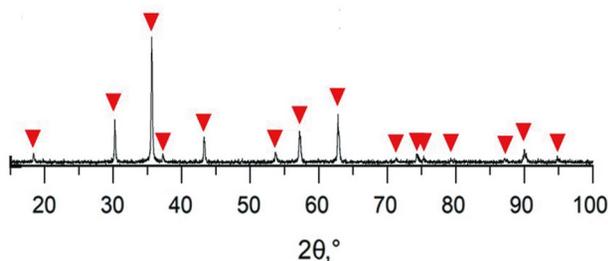


Рис. 3. Рентгенограмма синтезированного НЦФ (▼ – положение рефлексов фазы $Ni_{0.73}Zn_{0.29}Fe_{1.98}O_4$).

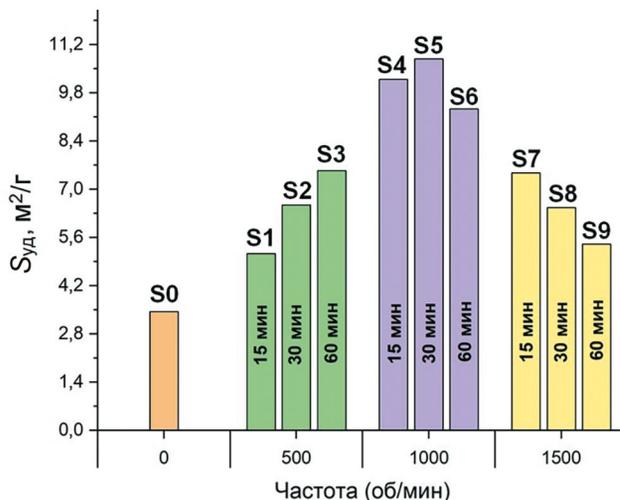


Рис. 4. Результаты БЭТ-анализа: $S_{уд}$ – площадь удельной поверхности, м²/г.

соких частотах оборотов размольной гарнитуры при сухом измельчении.

Таким образом, по данным БЭТ-анализа наименьший размер частиц (соответствующий наибольшей площади удельной поверхности) удалось получить при измельчении на 1000 об/мин в течение 30 мин.

Лазерная дифракция. Результаты распределения частиц по размеру на основе объема (Q3), полученные методом лазерной дифракции, представлены в табл. 2.

На рис. 5 приведены распределения в интегральной и дифференциальной форме для исходного образца, а также образцов S3, S6, S9. Картины распределения сформированы на основе шести независимых измерений по каждому образцу НЦФ (каждой итерации присвоен собственный цвет).

Таблица 2. Объемное распределение частиц по размеру (d_{10} , d_{50} , d_{90} – 10, 50, 90 процентиля распределения, d_{cp} – средний размер частиц)

Образец	d_{10} , мкм	d_{50} , мкм	d_{90} , мкм	d_{cp} , мкм
S0	0.6	4.3	15.7	5.7
S1	0.5	4.2	34.7	8.9
S2	0.6	22.2	40.3	18.2
S3	0.3	6.2	32.8	9.6
S4	0.6	25.3	45.7	20.3
S5	0.8	26.8	46.6	21.8
S6	0.4	17.5	35.6	14.1
S7	0.9	20.6	42.0	17.8
S8	0.7	17.5	38.2	15.4
S9	1.6	23.7	42.0	19.2

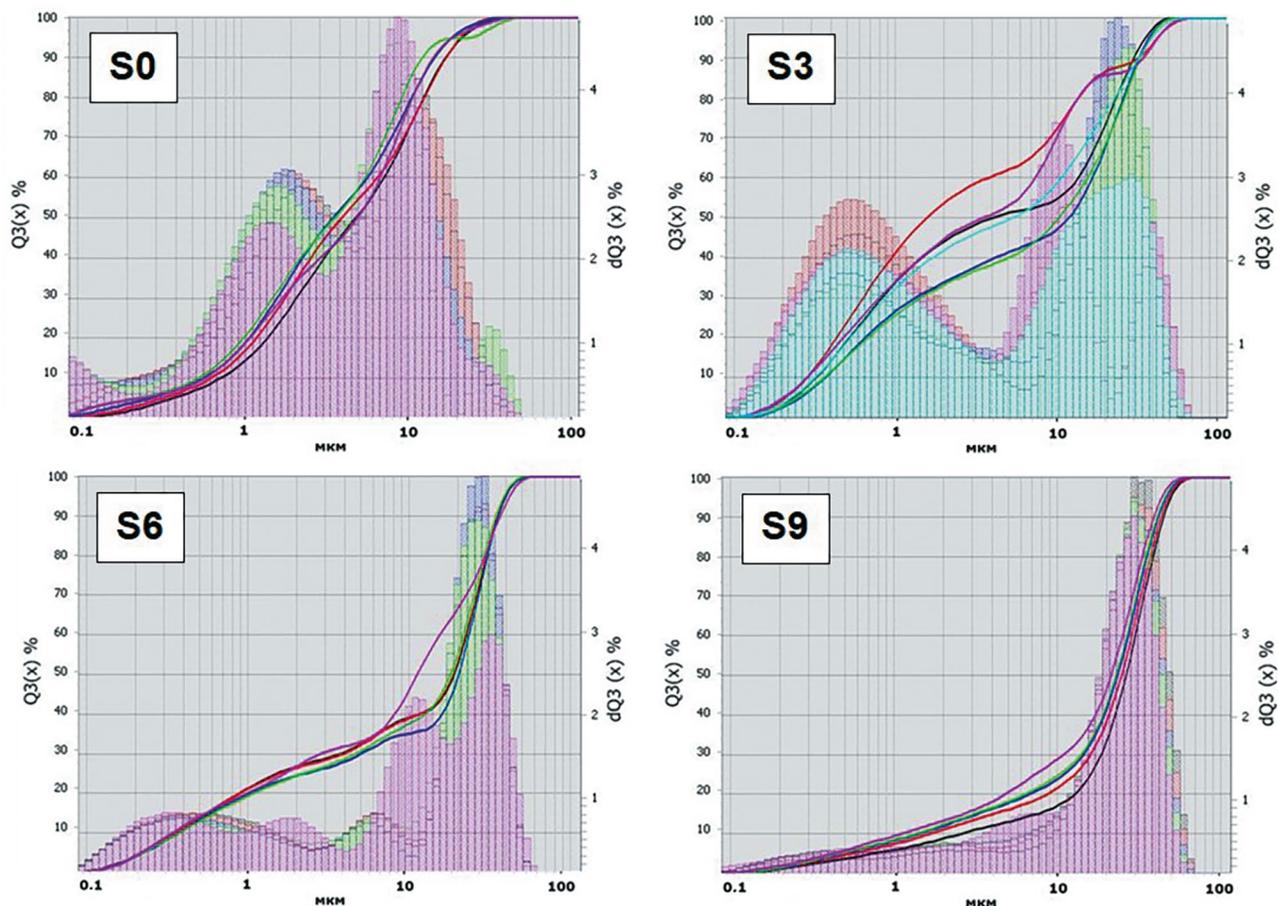


Рис. 5. Распределения частиц порошков НЦФ по размеру на основе объема (Q_3).

Было выявлено, что в образце S3 наблюдается выделение субмикронной фракции НЦФ. В образцах S6 и S9 наблюдается постепенный дрейф пика в правую сторону по размерной шкале, что свидетельствует об образовании крупных агломератов. Похожую ситуацию наблюдали при БЭТ-анализе.

Агломерирование частиц при сухом диспергировании порошков – достаточно распростра-

ненное явление. Например, в работе [26] именно данный фактор рассматривали в качестве основной причины уменьшения удельной поверхности измельченного в шаровой мельнице порошка BaTiO_3 . В работе [27] также наблюдали на СЭМ-изображениях агломерацию частиц порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при его диспергировании в широком временном диапазоне. Одна из возможных причин образования агломератов – увеличение

Таблица 3. Магнитные параметры НЦФ-порошков: H_c – коэрцитивная сила; M_s – намагниченность насыщения; M_R/M_s – приведенная остаточная намагниченность

Образец	H_c , Э	M_s , Гс·см ³ /Г	M_R/M_s
S0	95	64	0.154
S2	156	67	0.206
S3	213	46	0.200
S5	500	50	0.307
S6	697	34	0.288
S8	545	41	0.267
S9	325	33	0.176

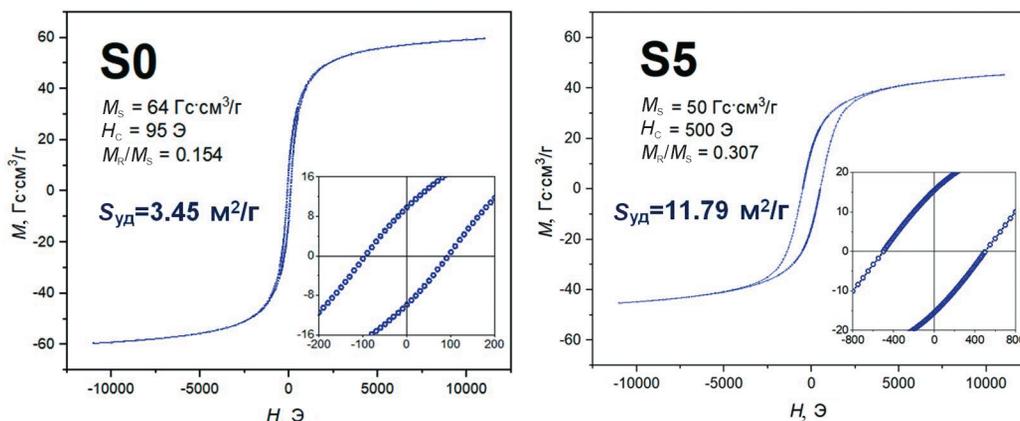


Рис. 6. Петли гистерезиса НЦФ-образцов с различной площадью удельной поверхности.

поверхностной энергии частиц, приводящей к образованию новых связей между соседними порошинками измельчаемого материала.

Измерение магнитных свойств. Результаты измерений магнитных характеристик порошковых НЦФ приведены в табл. 3.

Петли гистерезиса исходного образца S0 и образца с наибольшей площадью удельной поверхности S5 представлены на рис. 6. Наблюдается тенденция уменьшения намагниченности насыщения с увеличением времени измельчения порошков (рис. 7). Это может быть связано с увеличением дефектов кристаллической структуры частиц феррита при длительных механических воздействиях на них в шаровой мельнице. Постепенное накопление дефектов уменьшает число возможных сверхобменных взаимодействий в кристаллитах, что уменьшает намагниченность всего образца в целом.

Закономерность изменения коэрцитивной силы от режимов измельчения (рис. 8) имеет схожий вид с закономерностями, полученными для удельной площади поверхности образцов. Показано, что данный параметр уменьшается с увеличением среднего размера частиц. Этот феномен действительно характерен для мультимодальных частиц: их коэрцитивная сила увеличивается до т.н. критического размера, при котором они начинают проявлять суперпарамагнитные свойства [28].

Анализ магнитного фазового перехода. В табл. 4 приведены параметры магнитного фазового перехода в области точки Кюри, полученные в ходе ТММ. Полученные значения температуры Кюри близки к значениям, полученным в [29] для феррита того же состава, что также может подтвердить фазовый состав синтезированного порошка наряду с РФА.

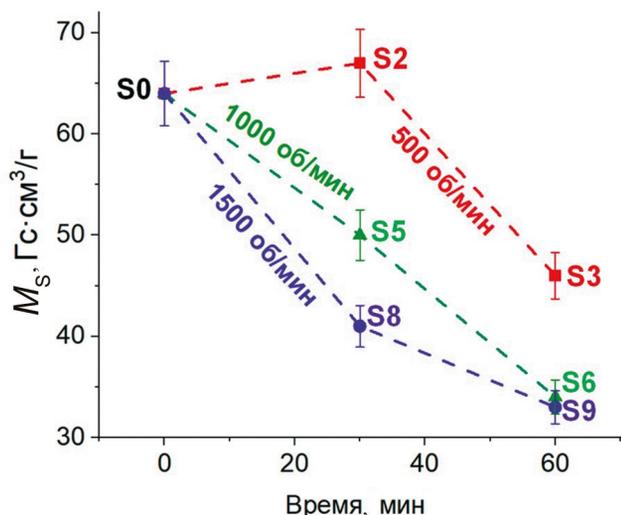


Рис. 7. Зависимость намагниченности насыщения от режимов измельчения НЦФ.

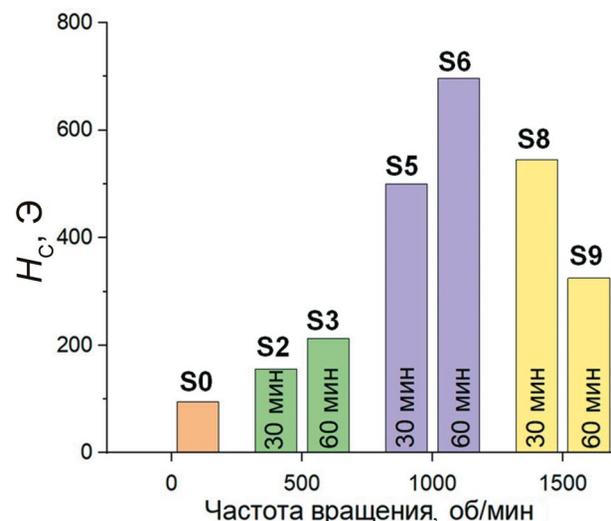


Рис. 8. Зависимость коэрцитивной силы от режимов измельчения НЦФ.

Таблица 4. Параметры магнитного фазового перехода

Образец	$\Delta m, \%$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$T_K, ^\circ\text{C}$
S0	0.23	28	424
S1	0.19	29	420
S2	0.16	30	423
S3	0.15	28	424
S4	0.10	35	421
S5	0.06	33	422
S6	0.02	30	420
S7	0.10	54	424
S8	0.11	78	424
S9	0.04	88	420

Выявление термической аномалии перехода ферромагнетик—парамагнетик было затруднено в высокодисперсных образцах из-за сторонних процессов, перекрывающих весовую ступень перехода. В качестве сравнения на рис. 9 представлены термограммы образцов S0 и S6, сильно различающихся по площади удельной поверхности.

Установлено, что от площади удельной поверхности зависит величина весовой ступени

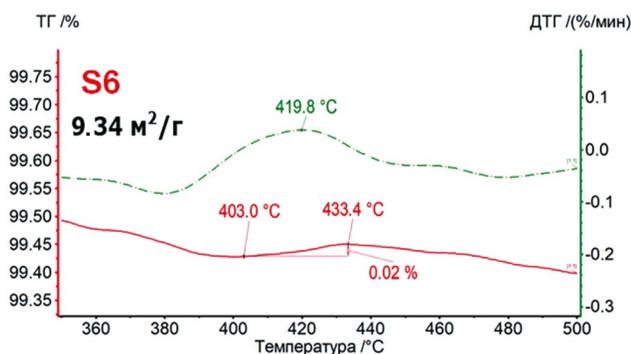
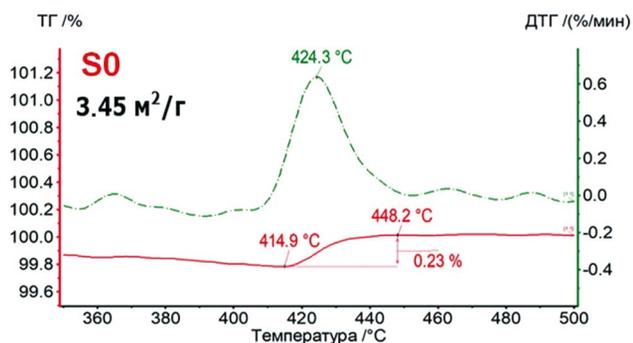


Рис. 9. Термограммы образцов в области температуры Кюри.

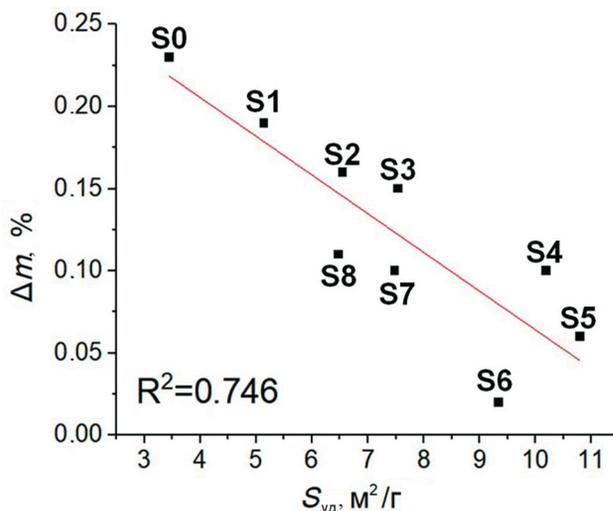


Рис. 10. Зависимость параметра Δm термической аномалии в точке Кюри от площади удельной поверхности $S_{уд}$ порошка НЦФ.

Δm термической аномалии (рис. 10). Это может быть объяснено фактором повышения дефектов кристаллической структуры с каждым появлением новой поверхности при разрушении исходной частицы. Разрыв сверхобменных связей приводит к уменьшению намагниченности порошка, что снижает степень его взаимодействия с внешним магнитным полем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрено влияние режимов измельчения ферритового порошка $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ на степень его дисперсности. Выявлено, что наиболее высокодисперсный порошок получает-

ся при сухом диспергировании в шаровой мельнице на частоте 1000 об/мин в течение 30 мин.

Полученные в работе закономерности говорят о сильном влиянии размера частиц ферритовых порошков на величину их намагниченности, коэрцитивной силы и параметров магнитного фазового перехода в области точки Кюри, что также подтверждает возможность модификации данных свойств путем изменения дисперсности материала. Выявлено, что намагниченность порошка уменьшается с увеличением времени измельчения независимо от частоты вращения размольной гарнитуры мельницы, а коэрцитивная сила увеличивается с повышением дисперсности порошка.

В ходе проведения ТММ установлено влияние площади удельной поверхности порошка на величину весовой ступени Δm термической аномалии в области точки Кюри. Это открывает возможность дальнейших исследований, направленных на адаптацию термомагнетометрического контроля в качестве метода уточнения данного микроструктурного параметра у магнитных порошковых материалов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-72-10078-П, <https://rscf.ru/project/19-72-10078/>, ФГАОУ ВО “Национальный исследовательский Томский политехнический университет”, Томская обл.).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Preeti H., Shilpa T., Deepika Ch., Blaise R., Atul T.* Recent advances on synthesis, characterization and high frequency applications of Ni-Zn ferrite nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 2023. V. 530. P. 167925.
2. *Rohit J., Pooja P., Ankit V., Virender P.S.* Magnetic and electrical traits of sol-gel synthesized Ni-Cu-Zn nanosized spinel ferrites for multi-layer chip inductors application // *J. Solid State Chem.* 2020. V. 289. P. 121462.
3. *Madake S.B., Thorat J.B., Rajpure K.Y.* Spray deposited multimetal Cu-Ni-Zn ferrite for gas sensing application // *Sens. Actuator A Phys.* 2021. V. 331. P. 112919.
4. *Maciej K., Jacek S.* Characterization of magnetoelastic properties of Ni-Zn ferrite in wide range of magnetizing fields for stress sensing applications // *Measurement.* 2021. V. 168. P. 108301.
5. *Lovely G., Viji C., Maheen M., Mohammed E.M.* Enhanced magnetic properties at low temperature of Mn substituted Ni-Zn mixed ferrite doped with Gd ions for magnetoresistive applications // *Mater. Res. Bull.* 2020. V. 126. P. 110833.
6. *Tovstolytkin A.I., Kulyk M.M., Kalita V.M., Ryabchenko S.M., Zamorskyi V.O., Fedorchuk O.P., Solopan S.O., Belous A.G.* Nickel-zinc spinel nanoferrites: Magnetic characterization and prospects of the use in self-controlled magnetic hyperthermia // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 473. P. 422–427.
7. *Astafyev A., Lysenko E., Surzhikov A., Nikolaev E., Vlasov V.* Thermomagnetic analysis of nickel-zinc ferrites // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020. V. 142. P. 1775–1781.
8. *Hu J., Ma Y., Kan X.* Investigations of Co substitution on the structural and magnetic properties of Ni-Zn spinel ferrite // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 513. P. 167200.
9. *Bajorek A., Berger C., Dulski M.* Microstructural and magnetic characterization of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles // *J. Phys. Chem Solids.* 2019. V. 129. P. 1–21.
10. *Atiq Sh., Majeed M., Aqsa A., Abbas K.* Synthesis and investigation of structural, morphological, magnetic, dielectric and impedance spectroscopic characteristics of Ni-Zn ferrite nanoparticles // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 2486–2494.
11. *Anupama M.K., Srinatha N., Matteppanavar Sh., Basavaraj A.* Effect of Zn substitution on the structural and magnetic properties of nanocrystalline NiFe_2O_4 ferrites // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 4946–4954.
12. *Belekar R.M., Wani M.A., Athawale S.A., Kakde S.* Minimum hysteresis loss and amplified magnetic properties of superparamagnetic Ni-Zn nano spinel ferrite // *Physics Open.* 2022. V. 10. P. 100099.
13. *Suli Ch., Shuzhou Ch., Guanghui Zh., Jizhou Ch.* Fabrication and properties of novel superparamagnetic, well – Dispersed waterborne Polyurethane/Ni-Zn ferrite nanocomposites // *Compos Sci Technol.* 2015. V. 119. P. 108–114.
14. *Kumar S., Singh J., Kaur H.* Microstructural and magnetic properties of Zn substituted nickel ferrite synthesized by facile solution combustion method // *Micro Nano Lett.* 2019. V. 14. P. 727–731.
15. *Kumar S., Kumar P., Singh V., Mandal U.K., Kotnala R.K.* Synthesis, characterization and magnetic properties of monodisperse Ni, Zn-ferrite nanocrystals // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 379. P. 50–57.
16. *Liu G., Dai B., Ren Y. et al.* Microstructure and magnetic properties of nickel-zinc ferrite ceramics fabricated by spark plasma sintering // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. P. 10412–10419.
17. *Chang H., Gan D., Kao P.W.* The effect of composition on the Curie temperature of α -phase $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{AlC}_x$ // *Mater. Chem. Phys.* 2006. V. 99. P. 30–33.
18. *Ala M., Vijayakanth V., Prabhakar V.S.V., Ki H.K.* Structural, BET and EPR properties of mixed zinc-manganese spinel ferrites nanoparticles for energy storage applications // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. P. 19717–19727.
19. *Rekha M.M., Veerabhadraswamy M., Maruthi N.* Catalytic conversion of defatted rice bran into value

- added chemicals using copper ferrite: A sustainable approach // *J. Indian Chem. Soc.* 2023. V. 100. P. 101072.
20. *Rajinder K., Rohit J., Himanshi, Jahangeer A., Anant V.N., Saad M.A., Louis W.Y.L., Supriya A.P., Ridhima A., Sachin K.G., Bar-man P.B., Ragini R.S., Abhishek K.* A new hybrid non-aqueous approach for the development of Co doped Ni-Zn ferrite nanoparticles for practical applications: Cation distribution, magnetic and antibacterial studies // *Inorg. Chem. Commun.* 2023. V. 157. P. 111355.
 21. *Lysenko E.N., Astafyev A.L., Vlasov V.A., Surzhikov A.P.* Analysis of phase composition of LiZn and LiTi ferrites by XRD and thermomagnetic analysis // *J. Magn. Mater.* 2018. V. 465. P. 457–461.
 22. *Surzhikov A.P., Malyshev A.V., Lysenko E.N., Vlasov V.A.* Structural, electromagnetic, and dielectric properties of lithium-zinc ferrite ceramics sintered by pulsed electron beam heating // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 9778–9782.
 23. *Lysenko E.N., Nikolaev E.V., Surzhikov A.P., Nikolaeva S.A.* Kinetic analysis of lithium-titanium ferrite formation from mechanically milled reagents // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 239. P. 122055.
 24. *Malyshev A.V., Lysenko E.N., Vlasov V.A., Nikolaeva S.A.* Electromagnetic properties of $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ ferrite sintered by continuous electron beam heating // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 16180–16183.
 25. *Brzozowski R., Moneta M.E.* Correlation between thermal induced structural and magnetic transformations in Si-rich $\text{Fe}_{73}\text{Cu}_1\text{Si}_{16}\text{B}_7\text{Nb}_3$ metal alloy // *Nucl Instrum Methods Phys. Res. B.* 2012. V. 279. P. 208–211.
 26. *Pavlović V.P., Krstić J., Šćepanović M.J., Dojčić J.R.* Structural investigation of mechanically activated nanocrystalline BaTiO_3 powders // *Ceram. Int.* 2011. V. 37. P. 2513–2518.
 27. *Lemine O.M.*: Microstructural characterisation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles using, XRD line profiles analysis, FE-SEM and FT-IR // *Superlattices Microstruct.* 2009. V. 45. P. 576–582.
 28. *Liu G., Dai B., Ren Y., Zhang K.* Microstructure and magnetic properties of nickel-zinc ferrite ceramics fabricated by spark plasma sintering // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. P. 10412–10419.
 29. *Sherstyuk D.P., Starikov A.Y., Zhivulin V.E.* Effect of Co content on magnetic features and SPIN states in Ni-Zn spinel ferrites // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 12163–12169.

Magnetic Properties of a Nickel–Zinc Ferrite Powder with Different Degrees of Dispersion

S. A. Bobuyok^{1,*}, A. P. Surzhikov¹, E. N. Lysenko¹, E. V. Nikolaev¹, V. D. Salnikov²

¹The National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

²Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041 Russia

*e-mail: sab45@tpu.ru

The influence of the degree of dispersion of a nickel–zinc ferrite powder of a $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composition on its magnetic properties has been considered. The material has been synthesized using the ceramic technology with preliminary mechanical activation of precursors. The degree of dispersion has been varied using different modes of its dry grinding in a ball mill. The patterns of the changes in saturation magnetization and the coercive force as a function of grinding modes and a specific surface area of the ferrite powder have been established. The changes in the pattern of the magnetic phase transition in the region of the Curie temperature of materials with different degrees of dispersion have been determined.

Keywords: nickel-zinc ferrite, ceramic powders, BET, laser diffraction, thermomagnetometry

Термины: термомагнитометрия – thermomagnetometry; thermomagnetometric method/testing – термомагнитометрический метод/контроль

УДК 537.622

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ 3d-МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДАМИ “ЗЕЛеноЙ ХИМИИ”. АНАЛИЗ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ СТАТИЧЕСКИМИ И ДИНАМИЧЕСКИМИ МАГНИТНЫМИ МЕТОДАМИ

© 2024 г. И. Г. Важенина^{a, b, *}, С. В. Столяр^{b, c}, С. В. Комогорцев^{a, d}, О. А. Ли^{b, c}, Р. С. Исхаков^a,
Д. А. Великанов^a, Е. В. Черемискина^b, И. В. Немцев^{a, b, c}

^aИнститут физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50, стр. 38, Красноярск, 660036 Россия

^bСибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

^cФедеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

^dСибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, просп. им. газеты Красноярский рабочий, 31, Красноярск, 660037 Россия

* e-mail: irina-vazhenina@mail.ru

Поступила в редакцию 12.11.2023 г.

После доработки 13.12.2023 г.

Принята к публикации 14.01.2024 г.

Исследованы углеродосодержащие покрытия 3d-металлов (Ni, Co, Fe), изготовленные методом химического осаждения с использованием арабиногалактана. Комплексные исследования выполнены с помощью рентгеновской дифракции, ферромагнитного резонанса, магнитометрии $M(H)$. Изменение $M(H)$ в плоскости и перпендикулярно плоскости магнитных покрытий позволило определить распределение размагничивающего фактора в изучаемых покрытиях. Полученные распределения размагничивающего фактора использованы для анализа угловых зависимостей поля ферромагнитного резонанса. Оценены значения намагниченности и поля перпендикулярной анизотропии. Демонстрируется влияние текстуры на магнитные параметры.

Ключевые слова: покрытие, химическое осаждение, кривые намагничивания, ферромагнитный резонанс, неоднородные структуры, магнитная анизотропия

DOI: 10.31857/S0015323024040046, **EDN:** WRIQNO

ВВЕДЕНИЕ

Наряду с применением кристаллических сплавов на основе железа, ведутся интенсивные исследования аморфных и нанокристаллических сплавов [1–5], а также наноконпозиционных покрытий на основе 3d-металлов [6, 7], которые по совокупности свойств являются более перспективными для защиты от электромагнитного излучения. Несомненным преимуществом композиционных материалов является возможность формировать структуру, способную взаимодействовать как с электрической, так и магнитной компонентой электромагнитного поля.

Выбранные в качестве образцов исследования покрытия на основе Ni, Fe и Co, получаемые методом химического осаждения с использованием полисахаридов [8], являются

перспективными благодаря сочетанию высоких магнитных характеристик [9, 10] с простотой и масштабируемостью метода получения. Традиционно в химическом осаждении использовали восстановители, не содержащие углерод. Применение данного восстановителя при получении покрытий химическим осаждением является новым, переводит синтез в область так называемых “зеленых технологий” и требует тщательной характеристики продуктов осаждения.

Покрытия на основе Fe/C, Co/C, Ni/C обычно обладают неоднородным строением (гетерофазность, морфологические особенности включений сплава, характеризующиеся различными размагничивающими факторами). Как следствие, их интегральные магнитные характеристики во многом будут обусловлены типом и распределением неоднородностей. Отметим,

что неоднородность магнитного покрытия может быть качественно оценена по ширине линии ферромагнитного резонанса (ФМР). Неоднородное эффективное магнитное поле $H_{\text{эф}}$ обусловлено различными вкладами – размагничивающие поля, поле магнитокристаллической анизотропии, поверхностная магнитная анизотропия и т.д. Определение степени влияния каждого вклада позволит управлять неоднородностями на этапе синтеза и, как следствие, прогнозировать свойства покрытий.

Существующие подходы к изучению таких неоднородностей можно разделить на две группы. Первая представлена локальными (сканирующими) техниками [11–13], вторая включает интегральные статические [7, 14–17] и динамические методы оценки. Методы первой группы ограничены пространственным разрешением зонда и характеристикой неоднородности только в плоскости сканирования. Методы второй группы являются косвенными, т.е. существенно определяются совершенством модели, положенной в основу формул, связывающих неоднородность эффективного магнитного поля $H_{\text{эф}}$ с измеряемыми характеристиками. Достоверность данных, получаемых в рамках этих подходов, может быть усилена при одновременном использовании различных методов, например, объединяя метод ферромагнитного резонанса (ФМР) и метод магнитометрии ($M(H)$), хотя эти методы, как правило, предполагают однородность образца. Развитие такого подхода для изучения неоднородности $H_{\text{эф}}$ методами ФМР и $M(H)$ на примере покрытий Fe/C, Co/C и Ni/C, изготовленных методом химического осаждения в присутствии арабиногалактана является целью данной работы. Предполагаемый комплексный подход позволит уточнить параметры, определяющие спектры ФМР [16, 17] и, как следствие, получить более точное описание угловых зависимостей резонансных полей ФМР.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Ферромагнитные покрытия Fe/C, Ni/C и Co/C толщиной порядка 1–2 мкм на меди были синтезированы методом химического осаждения солей металлов из водного раствора с использованием арабиногалактана в качестве восстановителя. В процессе синтеза поддерживали температуру раствора 85°C, pH на уровне 11 добавлением NH_4OH .

Электронно-микроскопическое исследование морфологии неоднородностей и микроструктуры полученных покрытий выполне-

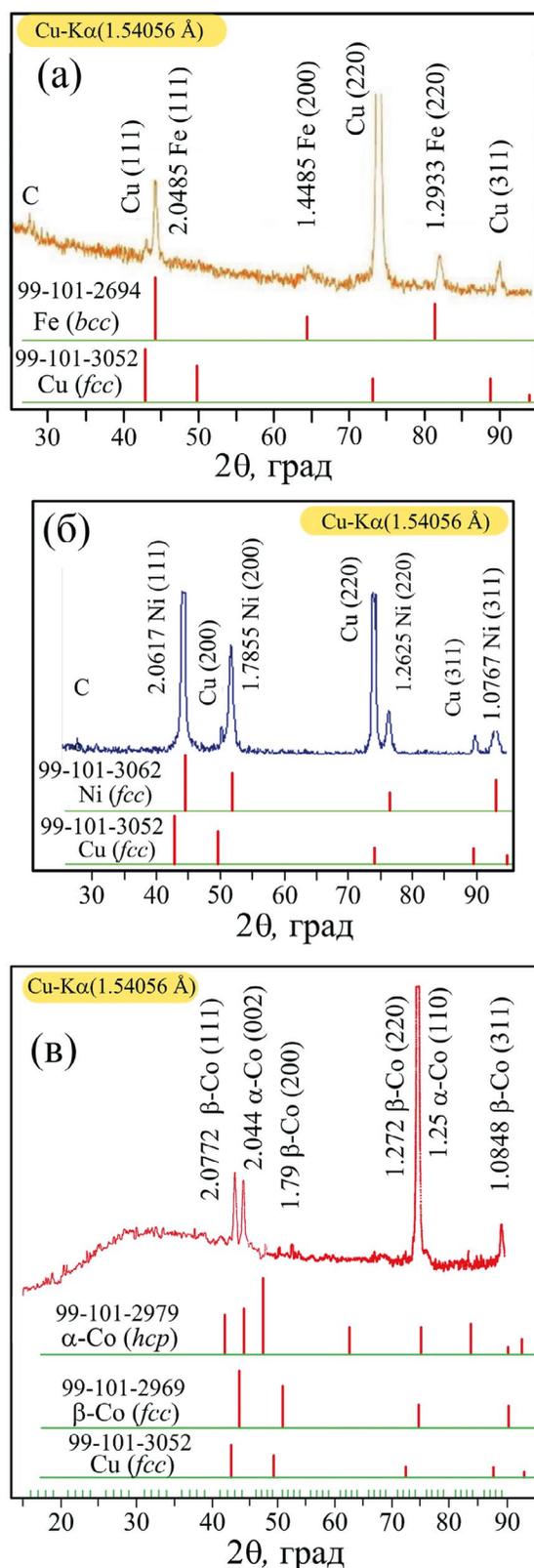


Рис. 1. Данные рентгеновской дифракции покрытий Fe/C (а), Ni/C (б), Co/C (в) и карточки элементов из базы данных ICDD под каждой дифрактограммой. У каждого пика перед символом химического элемента представлена величина межплоскостного расстояния в Å, в скобках указаны индексы Миллера.

но на сканирующем электронном микроскопе FE SEM HitachiS-5500 (рис. 1). Значения среднего размера кристаллита D , вычисленные по формуле Шеррера, сведены в табл. 1.

По данным рентгеновской дифракции Fe и Ni в покрытиях обладают ОЦК- и ГЦК-структурой соответственно, Co характеризуется двухфазной ГЦК–ГПУ-структурой. Межплоскостные расстояния, определенные для отдельных отражений, указаны на дифрактограмме каждого покрытия, рис. 1. Углероду соответствует отражение на интервале $25^\circ\text{--}30^\circ$, остальные отражения были отнесены либо к элементам покрытия (Fe, Co, Ni), либо к Si подложке. Сопоставление измеренных дифрактограмм покрытий с карточками элементов из базы данных ICDD свидетельствуют об образовании композита металл–углерод.

СЭМ-изображения покрытий (рис. 2) демонстрируют неоднородность структуры, ее зернистость и пористость. Использование природных полисахаридов при производстве металлических покрытий, помимо очевидного следования принципам “зеленой химии” [19], имеет ряд особенностей, среди которых формирующаяся текстура оказывает существенное влияние на магнитные характеристики. Следовательно, используемые экспериментатором методы должны быть способны идентифицировать изменение магнитных параметров на разных масштабах. Указанные морфологические особенности должны проявиться в величине и неоднородности распределения эффективного внутреннего поля (в том числе в величине раз-

магничивающего фактора), что можно оценить статическими методами магнитометрии.

Статические магнитные измерения выполнены на вибрационном магнетометре. Кривые намагничивания покрытий измерены как в параллельном, так и в перпендикулярном направлении относительно плоскости покрытия.

Приближение намагниченности к насыщению описано с помощью формулы, полученной в модели случайной магнитной анизотропии [25]:

$$M(H) = M_S \cdot \left(1 - \frac{H_a^2}{15H^{1/2}(H^{3/2} + H_R^{3/2})} \right), \quad (1)$$

где M_S и H_a – намагниченность насыщения и поле локальной магнитной анизотропии; $H_R = 2A/M_S R_C^2$ – обменное поле, связанное с намагниченностью, константой обмена A и корреляционный радиусом локальной оси легкого намагничивания R_C (в нанокристаллических сплавах этот масштаб обычно связывают с размером кристаллита).

Согласно модели Стонера–Вольфарта [20], поле насыщения в направлении, перпендикулярном оси легкого намагничивания, равно полю магнитной анизотропии. Форма петли в данном направлении в рамках модели представляет линейную безгистерезисную зависимость намагниченности в диапазоне от $-H_S$ до H_S , вне этого интервала образец однородно намагничено до насыщения ($M = \pm M_S$) [21]. На экспериментальной петле гистерезиса однородного образца поле насыщения определяется размагничивающим полем $H_S = N \cdot M_S$ (N – размагничивающий

Таблица 1. Параметры покрытий

Параметры	Fe	Co (ГЦК/ГПУ)	Ni
Из анализа рентгеновского спектра			
Средний размер кристаллита D , нм	15.4	25.6	11.0
Из анализа кривой намагничивания			
Намагниченность насыщения M_S , Гс	1190	1050	430
Поле локальной магнитной анизотропии H_a , кЭ	2.1	5.8	2.2
Обменное поле H_R , кЭ	3.0	6.8	1.9
Корреляционный радиус R_C , нм	8.9	7.9	13.0
Из анализа кривых ФМР			
Эффективная намагниченность $M_{\text{эфф}}$, Гс	1315	1270	400
Поле анизотропии в плоскости, Э	0	280	230
Поле перпендикулярной анизотропии $H_{\text{ан}}$, кЭ	6.5	5.6	0.35
Ширина линии ΔH , кЭ	0.37	2.1	1.1

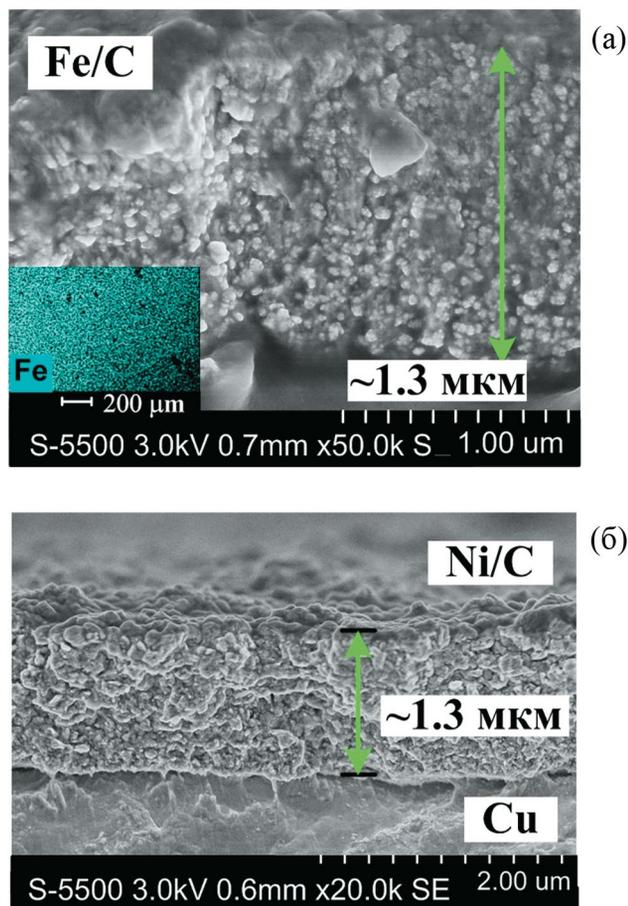


Рис. 2. СЭМ-изображение покрытий Fe/C (а) и Ni-C (б). На вставке СЭМ-изображения Fe/C представлено рентгеновское картирование поверхности.

фактор), при котором должен наблюдаться резкий излом. Морфологические особенности материала “размывают” излом на $M(H)$ вблизи H_S .

Мы использовали изложенные выше соображения для количественной оценки распределения размагничивающих полей (рис. 5). Описание нисходящей части экспериментальной петли гистерезиса выполнено суммой кривых, характеризующихся специфическими величинами H_S :

$$M(H) = \begin{cases} M_S \sum_i \left(\frac{H}{H_{Si}} \right) \cdot f_i, & \text{для } |H| < H_{Si} \\ \pm M_S, & \text{для } |H| > H_{Si} \end{cases}, \quad (2)$$

где M_S – намагниченность насыщения, H_{Si} – парциальное эффективное размагничивающее поле, f_i – соответствующий ему статистический вес.

Динамические измерения выполнены на спектрометре ELEXSYS E580, Bruker, Герма-

ния при частоте накачки резонатора $f=9.48$ ГГц. Спектры ферромагнитного резонанса измерены при двух вариантах проведения эксперимента – при изменении направления постоянного магнитного поля по углу θ_H (*out-of-plane*) и по углу φ_H (*in-plane*), геометрия проведения эксперимента представлена на рис. 3.

Система уравнений, позволяющая выразить зависимость резонансного поля от угла в сферической системе координат, была получена с учетом уравнения Ландау–Лифшица для движения намагниченности M и минимизацией полной энергии магнитной системы E [22–24], представленной выражением:

$$E = -M \cdot H [\sin \theta \cdot \sin \theta_H \cos(\varphi - \varphi_H) + \cos \theta \cdot \cos \theta_H] + [M \cdot H_{\text{eff}} + K_n] \cos^2 \theta + K_u \sin^2 \theta \cdot \sin(\varphi - \varphi_0), \quad (3)$$

а также условия равновесия положение вектора намагниченности M , заданного соотношением:

$$\partial E / \partial \varphi = \partial E / \partial \theta = 0, \quad (4)$$

где θ и φ – полярный и азимутальный угол M , K_n – константа перпендикулярной одноосной анизотропии; K_u – константа одноосной анизотропии в плоскости. Неоднородное распределение эффективного поля определяет форму кривой СВЧ поглощения и значение резонансного поля при *out-of-plane* измерениях и было учтено в (3) членом $H_{\text{eff}} = \sum_i (H / H_{Si}) \cdot f_i$.

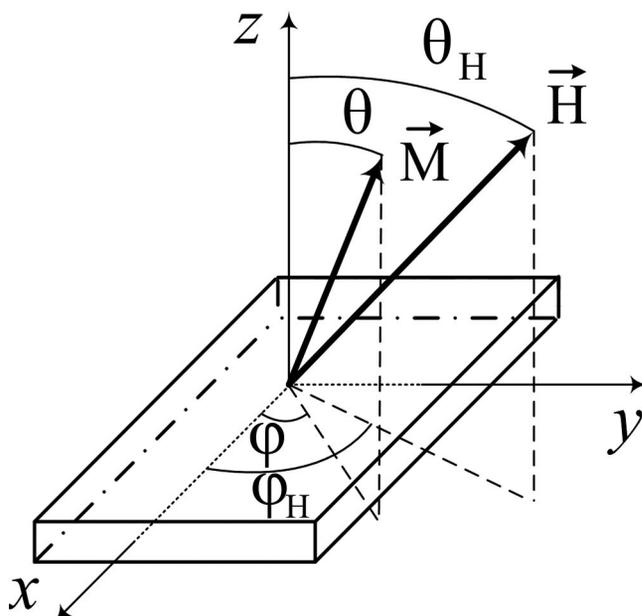


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая геометрию эксперимента.

В случае однородной тонкой пленки с размагничивающим фактором $N=4\pi H_{\text{eff}} = 4\pi \cdot M_{\text{eff}}$.

Оборудование для исследования предоставлено Красноярским региональным центром коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В наноструктурированных ферромагнитных материалах информацию о неоднородности локальной магнитной анизотропии на масштабах 10–100 нм можно получать, исследуя поведение намагниченности вблизи насыщения [14, 25, 26].

Параметры в выражении (1), соответствующие наилучшему фитингу (рис. 4), приведены в табл. 1. Для оценки R_c использовали значения намагниченности и констант обменного взаимодействия для объемных материалов.

Поле H_a , связанное с константой анизотропии как $H_a = 2K / M_S$, в покрытиях железа и никеля выше поля их магнитокристаллической анизотропии. Это связано с существенным магнитоупругим вкладом в анизотропию кристаллитов железа и никеля, в качестве оценки размера которых можно рассматривать величины R_c (табл. 1). В покрытиях кобальта поле анизотропии ниже поля магнитокристаллической анизотропии ГПУ кобальта, но выше таковой для ГЦК Co. Согласно рентгеноструктурным данным, покрытие кобальта двухфазно, поэтому установленная величина H_a является разумной.

Кривые намагничивания в поле, направленном параллельно и перпендикулярно плоскости покрытия (рис. 5), позволили установить величину намагниченности насыщения M_S из отношения поля насыщения к 4π , где поле насыщения определяли по пересечению кривых при параллельной и перпендикулярной ориентации. Применяя (2) для описания кривой намагничивания, измеренной при ориентации плоскости покрытия перпендикулярно полю, была выполнена оценка неоднородности эффективного внутреннего поля H_{eff} , результаты которой представлены на рис. 5.

Гистограммы распределения H_{eff} Fe/C покрытия характеризуются единственным максимумом вблизи поля, соотносимого с размагничивающим фактором $N=2\pi$. Данное значение описывает “образец цилиндрической формы”. Распределение H_{eff} для Co/C и Ni/C покрытий имеет иной вид, что является следствием взаимодействия в процессе формирования плотноупакованных кристаллических структур (ГЦК, ГПУ) покрытий и медной фольги с ГЦК-структурой. Общей чертой для них является наличие двух максимумов при $N=2\pi$ и 4π (размагничи-

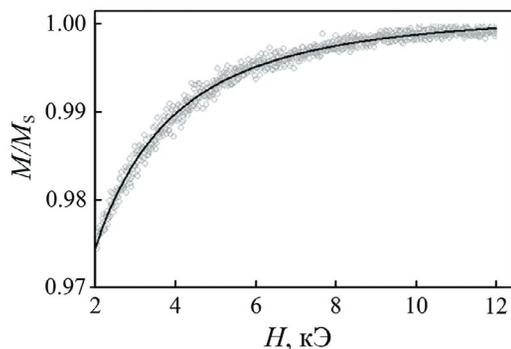


Рис. 4. Приближение намагниченности к насыщению на примере покрытия железа. Черная сплошная линия – фитинг уравнением (1).

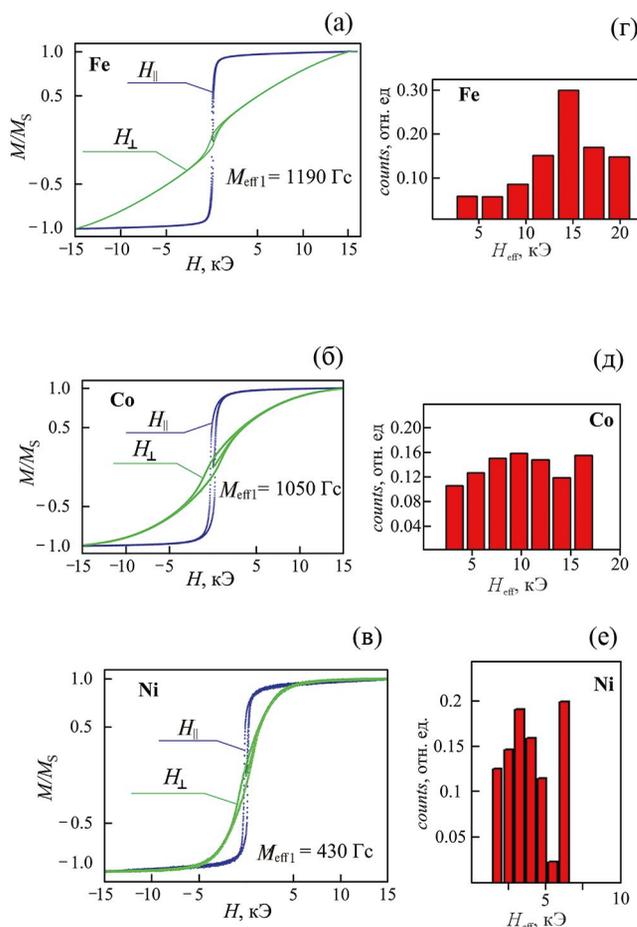


Рис. 5. Кривые намагничивания (а, б, в) в поле направленном параллельно (H_{\parallel}) и перпендикулярно (H_{\perp}) плоскости углеродосодержащих покрытий Fe (а), Co (б) и Ni (в), а также гистограммы распределения эффективного внутреннего поля (г, д, е).

вающие факторы цилиндра и пленки, соответственно). Все вклады размагничивающих факторов были усреднены до трех значений $4\pi/3$, 2π и 4π , весовые коэффициенты которых определяли из их частоты появления. Учет только трех ва-

риантов размагничивающих факторов упрощает расчет и характеризуется приемлемой ошибкой при сопоставлении экспериментальных и подгоночных значений.

Измерение угловых зависимостей резонансного поля при варьировании угла φ_H (рис. 3) было первым этапом динамических измерений. Кривые ФМР-покрытий на основе сплавов Fe/C и Co/C, как и спектры Ni/C покрытий в работе [18], были описаны нами с использованием одного Лоренциана (рис. 6). Угловые зависимости резонансного поля, измеренного при различных углах φ_H , демонстрируют, что Fe/C покрытие является изотропным. В то же время Co/C и Ni/C покрытия обладают двухосной анизотропией, что может объясняться влиянием текстуры медной подложки на формирование ГЦК-фазы сплавов.

Угловые зависимости резонансного поля при варьировании угла θ_H (*out-of-plane* измерения) были выполнены на втором этапе измерений

методом ФМР. Полученные в ходе эксперимента резонансные поля (рис. 7) были сопоставлены рассчитанным по (3)–(4) значениям. При расчете были учтены экспериментальные значения поля анизотропии в плоскости $H_u = 2K_u / M_S$ (табл. 1) и распределения внутренних (размагничивающих) полей H_{Si} , определенных из статических измерений.

Варьируемыми параметрами при подгонке результатов численного решения системы и экспериментальных данных являются эффективная намагнитченность M_{eff} и поле перпендикулярной анизотропии $H_{\text{an}} = 2K_n / M_S$. Решение системы уравнений относительно M_{eff} и H_{an} позволяет разделить эти вклады и определить их численные значения в рамках одного эксперимента без необходимости создания серии образцов, как это делается при статических измерениях [27]. Аппроксимация расчетной кривой проведена по методу наименьших квадратов. Подгоночные параметры приведены в табл. 1.

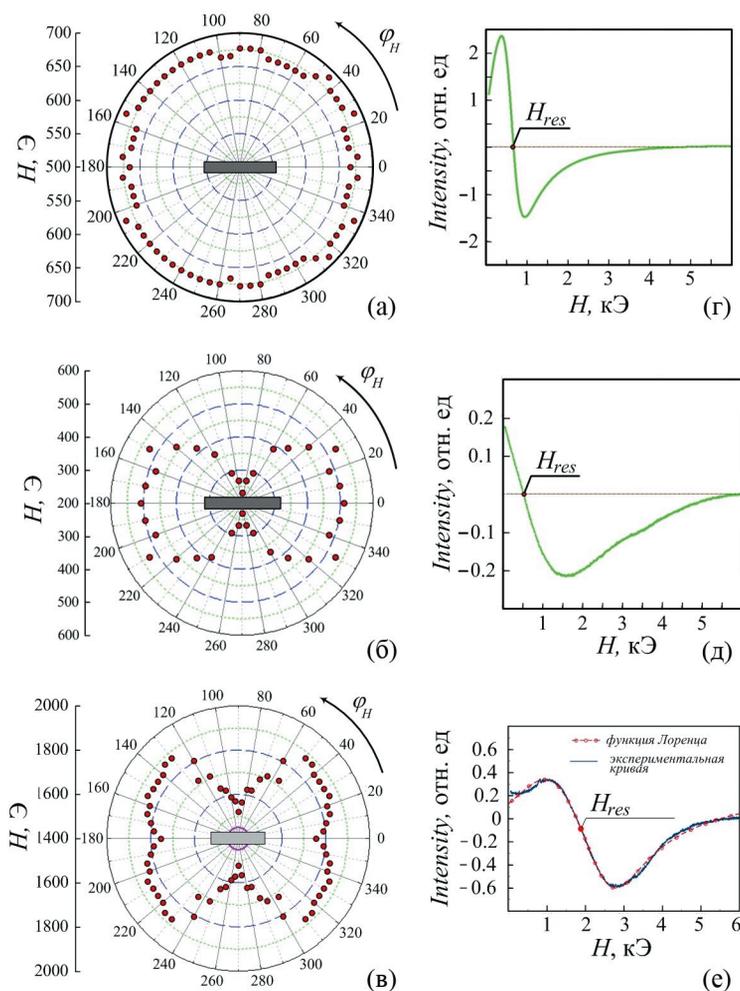


Рис. 6. Угловые зависимости резонансных полей покрытий на основе сплавов Fe/C (а, г), Co/C (б, д) и Ni/C (в, е) и примеры спектров при $\varphi_H = 0^\circ$.

Отдельные составляющие эффективного поля (рис. 5) могут быть сопоставлены трем формам с соответствующими им размагничивающими факторами: сфера с размагничивающим фактором $4\pi/3$, цилиндр (2π) и пленка (4π). Экспериментальные кривые ФМР (вставки на рис. 7) с высокой степенью точности описываются несколькими функциями Лоренца. При этом вклад отдельных составляющих на разных углах внешнего поля различен и определя-

ется материалом покрытия. При параллельной геометрии ($\theta_H = 90^\circ$) для покрытия Fe, вклад от сферической компоненты с размагничивающим фактором $4\pi/3$ и резонансным полем ω/γ не существенен на фоне компоненты, которая в большей мере определена размагничивающим фактором 2π . Резонансные поля компонент с размагничивающими факторами $4\pi/3$ и 2π при перпендикулярной ориентации покрытия Fe во внешнем поле ($\theta_H = 0^\circ$) значительно разнесены друг относительно друга, и на экспериментальной кривой ФМР фиксируется отдельный пик с резонансным полем ω/γ . Неоднородность морфологии покрытия отражается и на величине ширины линии ΔH отдельных компонент, выделяемых в резонансной кривой. Отметим, что оценку параметра релаксации следует проводить при крайних значениях интервала углов [28, 29]. Значения ΔH для покрытия Fe/C варьируются от 3500 Э (для пика, которому можно сопоставить размагничивающий фактор $4\pi/3$) до 370 Э (для пика, которому можно сопоставить размагничивающий фактор 2π) (вставка рис. 7а). Согласно статическим измерениям (рис. 5), размагничивающие факторы покрытия Co распределены наиболее равномерно по всем компонентам ($4\pi/3$, 2π и 4π), что отражается при динамических измерениях в виде весьма широкой резонансной кривой (2100 Э). Кривые ФМР покрытия Ni во всем интервале углов могут быть описаны вкладами с разными размагничивающими факторами, но при этом имеющими сопоставимые амплитуды (вставка рис. 7в) и умеренные значения ширины линии (1100 Э). Отметим, что параметры, определенные из угловой зависимости резонансного поля, характеризуют материал на микромасштабе.

Значения намагнитченности, полученные из статических и динамических измерений, отличаются от литературных [30]. Причиной этого различия может являться наличие в покрытии неферромагнитных включений [9]. Согласно данным мессбауэровской спектроскопии [9], около 20% покрытия Fe/Cu находится в парамагнитном или суперпарамагнитном состоянии, остальная часть характеризуется параметрами ОЦК-фазы Fe.

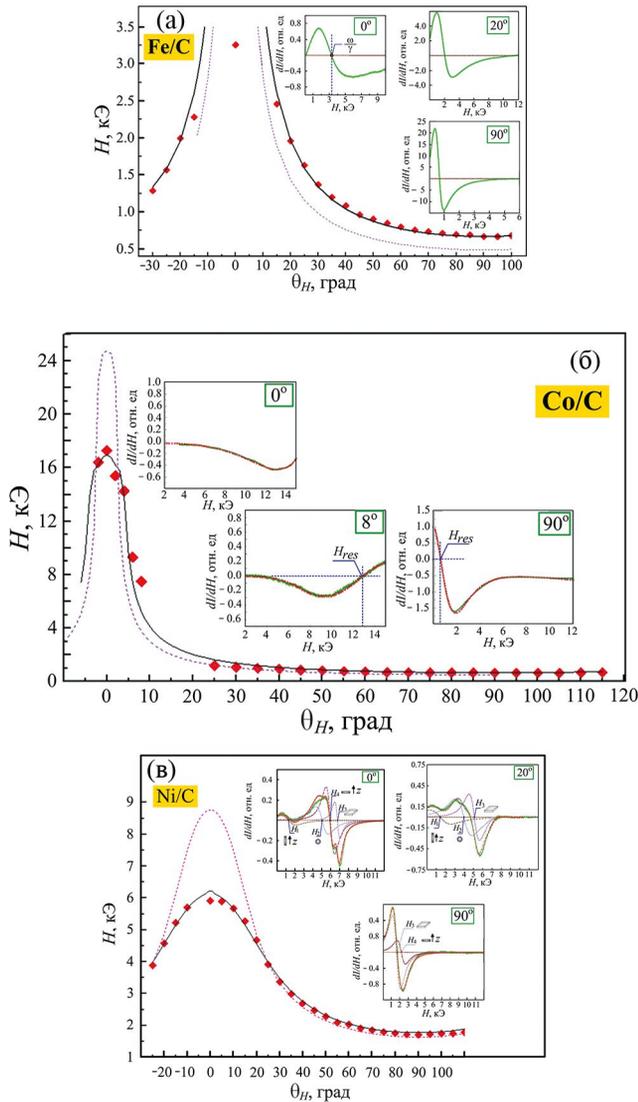


Рис. 7. Угловые зависимости резонансного поля покрытий Fe/C (а), Co/C (б) и Ni/C (в). Ромбами отмечены экспериментальные значения, сплошной линией — подгоночная кривая, рассчитанная при учете неоднородного внутреннего поля, пунктирная линия демонстрирует подгоночную кривую в случае однородной тонкой пленки. На вставках продемонстрированы экспериментальные кривые ФМР при некоторых углах между нормалью (ось z) и направлением внешнего поля, а также кривые, используемые при разложении экспериментального спектра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углеродосодержащие покрытия металлов Fe, Ni и Co были получены методом химического осаждения с применением нового восстановителя и стабилизатора — арабиногалактана. Рентгеноструктурный анализ показал, что решетка полученных металлических покрытий не содержит значимого количества углерода.

Микроструктура покрытий на медной основе весьма неоднородна, что отражается в статических и динамических магнитных свойствах. Из исследования кривых намагничивания получена количественная информация об эффективной намагниченности, которая несколько ниже намагниченности чистых Fe, Co и Ni, что связано со структурными неоднородностями покрытий.

Анализ формы кривой намагниченности дает количественную информацию о неоднородности размагничивающих полей, связанных с неоднородностями микроструктуры. Учет этой информации позволил добиться достоверного описания угловых зависимостей поля ферромагнитного резонанса и точнее определить намагниченность и поле анизотропии покрытий. Отклонение экспериментальных значений от расчетных не превышает 8%. Установлено, что покрытия Fe и Co характеризуются высокими полями перпендикулярной магнитной анизотропии (6.5 и 5.6 кЭ), что связано со столбчатой текстурой роста. В покрытиях Ni, где такая текстура не наблюдается, перпендикулярная магнитная анизотропия существенно меньше (0.35 кЭ)

Авторы выражают благодарность Красноярскому региональному центру коллективного пользования Федеральному исследовательскому центру “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук” за предоставленное оборудование для проведения измерений.

Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания ФИЦ КНЦ СО РАН.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Petzold J.* Advantages of softmagnetic nanocrystalline materials for modern electronic applications // *J. Magn. Mater.* 2002. V. 242–245. P. 84–89. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)01206-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)01206-9)
2. *Swati, Saini M., Anupama, Shukla R.* Investigation of structural, thermal, and electrical properties of magnesium substituted cobalt ferrite reinforced polyaniline nanocomposites // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 33835–33842. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.295>
3. *Wang Y., Zhang P., Liu Z., Li K., Xian C., Yang W., Luo Z., Liu S., Han J., Du H., Wang C., Yang J.* The microwave absorption properties of soft magnetic materials in frequency up to 40 GHz // *AIP Adv.* 2023. V. 13. P. 025240. <https://doi.org/10.1063/9.0000467>
4. *Zeng S., Han S., Sun X., Wang L., Gao Y., Chen Z., Feng H.* Co₃O₄ Nanoparticle-Modified Porous Carbons with High Microwave Absorption Performances // *Nanomaterials.* 2023. V. 13. P. 1073. <https://doi.org/10.3390/nano13061073>
5. *Qian C., Liang X., Wu M., Zhang X.* Lightweight Chain-Typed Magnetic Fe₃O₄@rGO Composites with Enhanced Microwave-Absorption Properties // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. P. 3699. <https://doi.org/10.3390/nano12203699>
6. *Cheng Y., Ji G., Li Z., Lv H., Liu W., Zhao Y., Cao J., Du Y.* Facile synthesis of FeCo alloys with excellent microwave absorption in the whole Ku-band: Effect of Fe/Co atomic ratio // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 704. P. 289–295. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.024>
7. *Денисова Е.А., Козогорцев С.В., Чеканова Л.А., Незнахин Д.С., Исхаков Р.С., Немцев И.В.* Локальная магнитная анизотропия в наноструктурированных покрытиях FeCo–C, синтезированных методами зеленой химии // *ФТТ.* 2022. Т. 64. С. 1196–1200.
8. *Чеканова Л.А., Денисова Е.А., Исхаков Р.С., Столяр С.В., Черемискина Е.В., Ярославцев Р.Н.* Способ получения металлических магнитных покрытий / RU 2710611 С1, 2019.
9. *Stolyar S.V., Yaroslavtsev R.N., Chekanova L.A., Rautskii M.V., Bayukov O.A., Cheremiskina E.V., Nemtsev I.V., Volochaev M.N., Iskhakov R.S.* Ferromagnetic resonance in iron tubes deposited on a copper grid // *JMMM.* 2020. V. 511. P. 166979. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166979>
10. *Kuzmenko A.P., Kozhitov L., Muratov D., Rodionov V., Popkova A., Yakushko E., Dobromyslov M.B.* Influence of structural features and physico-chemical properties of metal-carbon nanocomposites with ferromagnetic metal inclusions on microwave radiation // *J. Nano-Electron. Phys.* 2014. V. 6. P. 03024–1.
11. *Belyaev B.A., Izotov A.V., Leksikov A.A.* Magnetic imaging in thin magnetic films by local spectrometer of ferromagnetic resonance // *IEEE Sens. J.* 2005. V. 5. P. 260–267. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2004.842293>
12. *Zhang Z., Hammel P.C., Wigen P.E.* Observation of ferromagnetic resonance in a microscopic sample using magnetic resonance force microscopy // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 68. P. 2005–2007. <https://doi.org/10.1063/1.115619>
13. *Rugar D., Budakian R., Mamin H.J., Chui B.W.* Single spin detection by magnetic resonance force microscopy // *Nature.* 2004. V. 430. P. 329–332. <https://doi.org/10.1038/nature02658>
14. *Ilin N.V., Komogortsev S.V., Kraynova G.S., Davydenko A.V., Tkachenko I.A., Kozlov A.G., Tkachev V.V., Plotnikov V.S.* Magnetic correlations peculiarities in amorphous Fe–Cu–Nb–Si–B alloy ribbons // *J. Magn. Mater.* 2022. V. 541. P. 168525. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168525>
15. *Козогорцев С.В., Семенов С.В., Варнаков С.Н., Балаев Д.А.* Особенности фазового состава и структуры доэвтектоидной стали, проявляющиеся в поведе-

- нии намагниченности вблизи магнитного насыщения // ФТТ. 2022. Т. 64. С. 25–32.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2022.01.51827.192>
16. Denisova E.A., Komogortsev S.V., Iskhakov R.S., Chekanova L.A., Balaev A.D., Kalinin Y.E., Sitnikov A.V. Magnetic anisotropy in multilayer nanogranular films $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{50}(\text{SiO}_2)_{50}/\alpha\text{-Si:H}$ // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 440. P. 221–224.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.052>
17. Komogortsev S.V., Denisova E.A., Iskhakov R.S., Balaev A.D., Chekanova L.A., Kalinin Y.E., Sitnikov A.V. Multilayer nanogranular films $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{50}(\text{SiO}_2)_{50}/\alpha\text{-Si:H}$ and $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{50}(\text{SiO}_2)_{50}/\text{SiO}_2$: Magnetic properties // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 17C105.
<https://doi.org/10.1063/1.4794361>
18. Stolyar S., Vazhenina I., Yaroslavtsev R., Chekanova L., Cheremiskina E., Mikhlin Y. Magnetic Composite Coatings FeC and NiC Synthesized With Arabinogalactan // IEEE Magn. Lett. 2022. V. 13. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1109/LMAG.2022.3164631>
19. Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford University Press, 1998. 135 c.
20. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci. 1948. V. 240. P. 599–642.
<https://doi.org/10.1098/rsta.1948.0007>
21. Komogortsev S.V., Vazhenina I.G., Kleshnina S.A., Iskhakov R.S., Lepalovskij V.N., Pasyunkova A.A., Svalov A.V. Advanced Characterization of FeNi-Based Films for the Development of Magnetic Field Sensors with Tailored Functional Parameters // Sensors. 2022. V. 22. P. 3324.
<https://doi.org/10.3390/s22093324>
22. Suhl H. Ferromagnetic Resonance in Nickel Ferrite Between One and Two Kilomegacycles // Phys. Rev. 1955. V. 97. P. 555–557.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.97.555.2>
23. Smit J., Beljers H.G. Ferromagnetic resonance absorption in $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{12}$, a highly anisotropic crystal // Philips Res. Repts. 1955. V. 10. P. 113–130.
24. Artman J.O. Ferromagnetic Resonance in Metal Single Crystals // Phys. Rev. 1957. V. 105. P. 74–84.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.74>
25. Iskhakov R.S., Komogortsev S.V. Magnetic microstructure of amorphous, nanocrystalline, and nanophase ferromagnets // Phys. Met. Metallogr. 2011. V. 112. P. 666–681.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X11070064>
26. Komogortsev S.V., Iskhakov R.S. Law of approach to magnetic saturation in nanocrystalline and amorphous ferromagnets with improved transition behavior between power-law regimes // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 440. P. 213–216.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.145>
27. Davydenko A.V., Kozlov A.G., Ognev A.V., Stebly M.E., Samardak A.S., Ermakov K.S., Kolesnikov A.G., Chebotkevich L.A. Origin of perpendicular magnetic anisotropy in epitaxial Pd/Co/Pd(111) trilayers // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. P. 064430.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.064430>
28. Tannenwald P.E., Seavey M.H. Ferromagnetic Resonance in Thin Films of Permalloy // Phys. Rev. 1957. V. 105. P. 377–378.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.377>
29. Zakeri K., Lindner J., Barsukov I., Meckenstock R., Farle M., von Hörsten U., Wende H., Keune W., Rucker J., Kalarickal S.S., Lenz K., Kuch W., Baberschke K., Frait Z. Spin dynamics in ferromagnets: Gilbert damping and two-magnon scattering // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 104416.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.104416>
30. Бозорт Р. Ферромагнетизм. М.: ИЛ, 1956. 784 с.

Nanostructured Coatings of 3d-Metals Produced by Green Chemistry Methods: Analysis of Inhomogeneities by Static and Dynamic Magnetic Methods

I. G. Vazhenina^{1,2,*}, S. V. Stolyar^{2,3}, S. V. Komogortsev^{1,4}, O. A. Li^{2,3}, R. S. Iskhakov¹,
D. A. Velikanov¹, E. V. Cheremiskina², I. V. Nemtsev^{1,2,3}

¹Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS, Krasnoyarsk, 660036 Russia

²Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia

³Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences",
Krasnoyarsk, 660036 Russia

⁴Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, 660037 Russia

*e-mail: irina-vazhenina@mail.ru

The study investigates carbon-containing coatings of 3d-metals (Ni, Co, Fe) produced by chemical deposition method using arabinogalactan. The coatings were analyzed using X-ray diffraction, FMR, and $M(H)$ magnetometry. Measurement of $M(H)$ in plane and perpendicular to the plane of the magnetic coatings allowed determining the distribution of demagnetizing factor in the studied coatings. The obtained distributions of the demagnetizing factor were used to analyze the angular dependences of the ferromagnetic resonance field. The values of magnetization and perpendicular anisotropy field were estimated. The paper illustrates the effect of texture on the magnetic parameters.

Keywords: coating, chemical deposition, magnetization curves, ferromagnetic resonance, heterogeneous structures, magnetic anisotropy

УДК 537.622

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МАССИВОВ МАГНИТНЫХ НАНОПРОВОЛОК Ni В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТРИЦАХ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2024 г. А. Е. Дрягина^{а, *}, А. Н. Горьковенко^а, Н. А. Кулеш^а, Е. В. Кудюков^а, А. В. Вибляя^а,
А. А. Юшков^а, А. А. Верясова^а, В. И. Пастухов^{а, b}, А. С. Калашникова^а, В. О. Васьковский^{а, c}

^аУральский федеральный университет, ул. Куйбышева, 48, Екатеринбург, 620990 Россия

^бАО "Институт реакторных материалов", г. Заречный, а/я 29, Свердловская область, 624250 Россия

^сИнститут физики металлов УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

* e-mail: Anastasia.Driagina@urfu.me

Поступила в редакцию 15.11.2023 г.

После доработки 07.12.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

Исследованы особенности морфологии и магнитных свойств массивов нанопроволок Ni. В качестве шаблона для электролитического осаждения нанопроволок использованы матрицы оксида алюминия. Матрицы были получены анодированием пленок алюминия толщиной 2 мкм, сформированных на стеклянных подложках методом высокочастотного ионного напыления. Осаждение металла проведено в режимах постоянного и переменного тока. Исследование морфологии и микроструктуры полученных образцов показало, что массивы нанопроволок являются поликристаллическими и имеют разветвленную дендритную структуру, обусловленную морфологическими особенностями матриц оксида алюминия. Установлена связь между режимами электроосаждения и закономерностями перемагничивания массивов нанопроволок Ni. Проведено моделирование процесса перемагничивания массива таких структур.

Ключевые слова: нанопроволоки, электролитическое осаждение, анодирование, магнитные свойства, дендритная структура, микроструктура

DOI: 10.31857/S0015323024040057, **EDN:** WRIFSK

ВВЕДЕНИЕ

Металлические нанопроволоки являются компонентом широкого класса перспективных композиционных материалов, в том числе оптических элементов, сенсоров, различных датчиков и логических устройств [1–6]. Уникальные функциональные свойства таких материалов во многом обусловлены сочетанием малых размеров, анизотропии формы и высокой электропроводностью. Использование магнитного сплава при создании нанопроволок существенно расширяет спектр внешних воздействий и эффектов. В частности, помимо ориентации анизотропных частиц в магнитном поле, открываются возможности использования магнитоэлектрических и магнитострикционных эффектов [7–11].

Развитие методов синтеза позволило получать нанопроволоки различных составов, структуры и морфологии, а это обеспечило возможность прецизионного контроля их формы, в том числе создания дендритных структур с контро-

лируемым количеством ветвлений [12–20]. Было показано, что такие структуры имеют широкий спектр потенциальных применений от биомедицинских приложений до нейроморфных вычислений [21–24]. Одним из наиболее эффективных методов синтеза таких структур является осаждение материала в шаблон оксида алюминия. Преимуществом данного метода является возможность прецизионного контроля размера, формы и структурных свойств нанопроволок или ветвистых структур на их основе. Механизм произрастания пор подробно описан в работе [25]. Ветвление начальных пор обусловлено понижением напряжения и продолжением роста каналов на местах с более тонким барьерным слоем. Также при таком подходе существует возможность синтеза нанопроволок с помощью электролитического осаждения, в режиме как постоянного, так и переменного тока, и возможность получения мультисегментных и модулируемых структур [25–27].

Наибольшее распространение получили дендритные структуры с ветвлением типа Y и наноструктурные сетки (network) [24, 28, 29]. Однако опубликованные исследования в основном посвящены морфологии и магнитным свойствам таких структур в толсто пленочных матрицах или мембранах. В данной работе мы исследовали особенности морфологии и магнитные свойства массивов дендритных нанопроволок Ni с Y типом ветвления, синтезированных в тонкопленочных матрицах оксида алюминия.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез массивов дендритных нанопроволок можно разделить на два основных этапа: изготовление шаблона – матрицы оксида алюминия и его заполнения магнитным материалом.

В качестве основы для синтеза матриц использованы пленки алюминия толщиной ~2 мкм, полученные методом ионного распыления мишени высокочистого Al в атмосфере аргона. Подложками служили покровные стекла Corning. Скорость осаждения Al составляла 2.83 Å/с.

Далее выполняли анодирование пленок при комнатной температуре в водном растворе щавелевой кислоты (3М). При этом положительным электродом служила пленка Al, в качестве отрицательного электрода выступала платиновая сетка. Напряжение составляло 40 В, время основного этапа анодирования – 4 минуты. На заключительном этапе анодирования производили ступенчатое снижения тока, а затем напряжения для получения дендритной структуры и истончения барьерного слоя, который образуется в районе границы с металлическим алюминием. Схематическое изображение барьерного слоя и вида самой структуры показано на рис. 1.

Для электролитического осаждения нанопроволок в режимах переменного и постоянного тока были синтезированы два типа матриц: с истонченным барьерным слоем и с полностью удаленным барьерным слоем [26, 30] соответственно. Отличия в методике изготовления матриц заключаются в том, до какого минимального напряжения производили ступенчатое снижение тока и напряжения и во времени последующей выдержки в 5% водном растворе ортофосфорной кислоты. Такой подход связан с тем, что образующийся при анодировании барьерный слой имеет избыточную толщину, что препятствует электролитическому осаждению материала [31].

Анодирование матриц с истонченным барьерным слоем прекращали при достижении

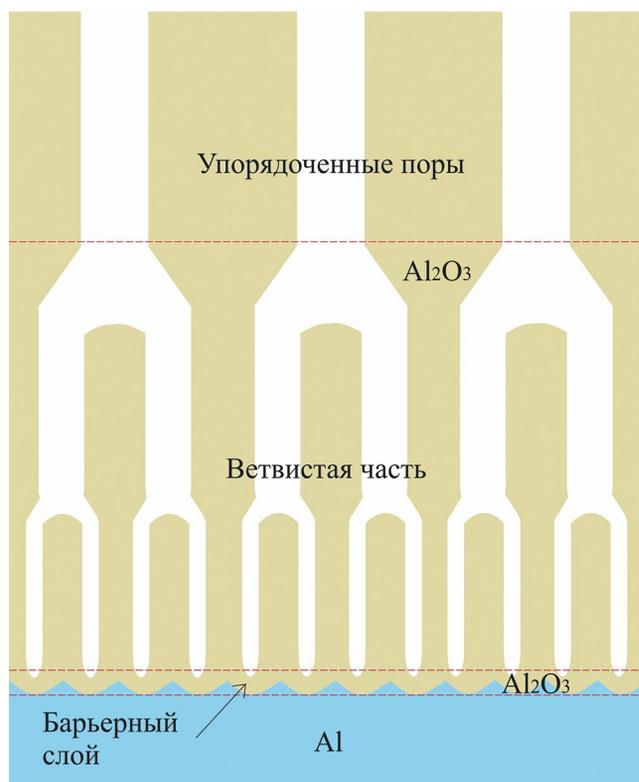


Рис. 1. Рисунок барьерного слоя одного канала в матрице анодированного алюминия.

напряжения ~7 В в процессе ступенчатого понижения тока. Затем образец выдерживали в 5% водном растворе ортофосфорной кислоты в течение 20 мин. Для матриц с полностью удаленным барьерным слоем образец дополнительно выдерживали при минимальном токе в течение 10 мин для достижения напряжения ~3 В. После этого полученную матрицу помещали в 5% водный раствор ортофосфорной кислоты на 60 мин.

На следующем этапе в готовые матрицы оксида алюминия производили электролитическое осаждение Ni при комнатной температуре. В качестве электролита использован водный раствор сульфата никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), хлорида никеля (NiCl) и борной кислоты (H_3BO_4). В качестве положительного электрода выступала платиновая сетка. Отрицательным электродом являлся оставшийся слой металлического Al в пленке.

В зависимости от типа матрицы для электроосаждения нанопроволок использовали режим постоянного тока (напряжение 5 В, время осаждения 30 с) [9] или переменного тока (амплитуда напряжения 12 В и частота 200 Гц, время осаждения 70 с) [25].

Исследование морфологии, микроструктуры и кристаллической структуры полученных

образцов выполняли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Сканирование проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira3 с катодом Шоттки при ускоряющем напряжении 30 кВ. Съемку проводили на сколах размером порядка 1 мм на 4 мм с торца образца, при помощи детектора отраженных электронов в режиме высокого вакуума с напуском азота для обеспечения стекания электрического заряда с поверхности стеклянной подложки при давлении в камере 50 Па.

ПЭМ выполняли на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Для этого нанопроволоки извлекали из оксидной матрицы посредством удаления матрицы в водном растворе NaOH (2 М) при комнатной температуре. Далее структуры промывали в дистиллированной воде от щелочной среды и наносили на медную сетку с углеродным покрытием.

Исследование магнитных свойств проводили на вибрационном магнитометре LakeShore 7407 при комнатной температуре в диапазоне полей ± 10 кЭ, направленных вдоль и перпендикулярно оси массивов нанопроволок, на образцах размером 3×4 мм. Для интерпретации полученных результатов с помощью микромагнитного моделирования использовали программный пакет Ubermag [32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Изображения сколов массивов нанопроволок Ni, осажденных в режимах постоянного и переменного токов, представлены на рис. 2. Исходя из методики получения изображений, более светлые структуры соответствуют нанопроволокам Ni, которые окружены темной матрицей оксида алюминия. Стоит отметить, что рост нанопроволок начинается с области наибольшего ветвления,

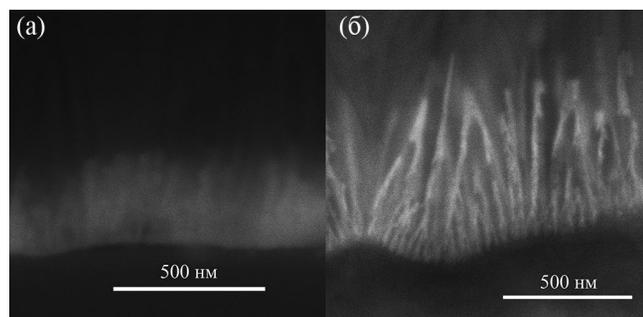


Рис. 2. Изображение, полученное методом сканирующей электронной микроскопии, сколов образца с массивом нанопроволок Ni, осажденных в режиме постоянного (а) и переменного (б) тока.

так как в силу специфики процесса изготовления матрицы оксида алюминия именно там располагается наиболее тонкий барьерный слой.

Более детальная информация о морфологии дендритных нанопроволок была получена при помощи ПЭМ (рис. 3). Если рассматривать структуры в обратном порядке к ее росту, а именно от более толстых сегментов к более тонким, то можно сделать вывод, что с увеличением числа разветвлений уменьшается длина и диаметр каждого последующего сегмента. Кроме того, для нанопроволок, полученных в режиме постоянного тока, наблюдается большее количество сегментов с меньшей толщиной (диаметр вплоть до 5 нм), по сравнению с нанопроволоками, полученными в режиме переменного тока (диаметр до 7 нм). Это обусловлено особенностями изготовления оксидных матриц для разных типов электроосаждения, которые описаны выше. В частности, снижение напряжения до меньших значений позволяет получать структуры меньшего диаметра.

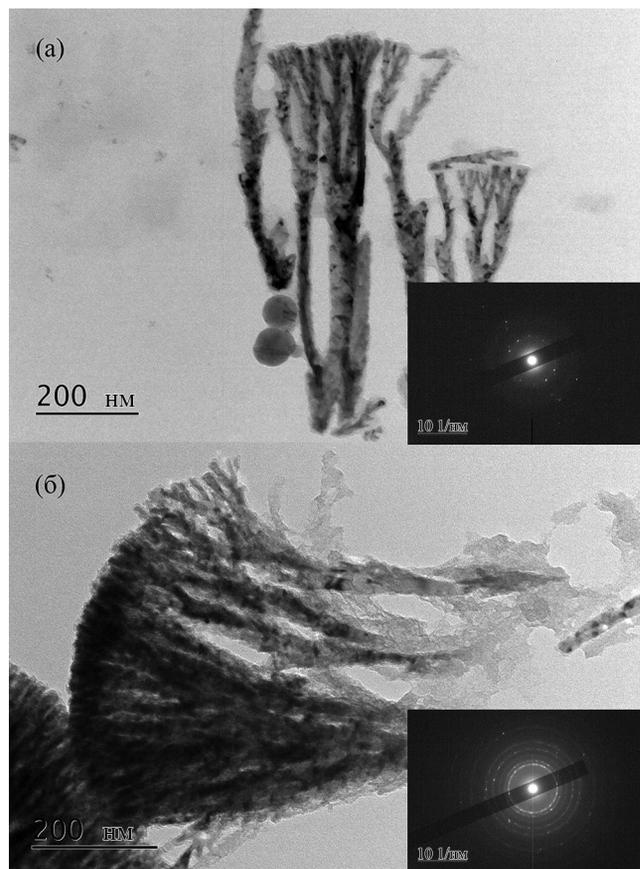


Рис. 3. Изображение, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии, нанопроволок Ni, осажденных в режиме постоянного (а) и переменного (б) тока. На вставках приведены соответствующие дифрактограммы.

Наличие областей разного контраста на ПЭМ-изображениях нанопроволок Ni говорит об их поликристалличности. Средние размеры кристаллитов дендритных структур, полученных в режиме постоянного тока, в среднем составляют 60 нм, что больше среднего размера кристаллитов нанопроволок, полученных в режиме переменного тока, который составляет ~ 40 нм. Оси наибольших кристаллитов отклонены от оси роста дендритной структуры на 30–40 градусов для обоих типов образцов (исходя из снимков высокого разрешения ПЭМ, это оси 100 или 001). Дифрактограммы, снятые на выделенной области (вставка на рис. 3), показали, что независимо от режима электролитического осаждения, дендритные нанопроволоки Ni обладают гранецентрированной кристаллической решеткой.

Петли гистерезиса, измеренные на массивах дендритных нанопроволок Ni вдоль оси массива и перпендикулярно ему, представлены на рис. 4. Если рассматривать перемагничивание массива нанопроволок Ni, осажденных в режиме переменного тока (рис. 4б), то можно сделать заключение о наличии ярко выраженной магнитной анизотропии в направлении, параллельном оси массива нанопроволок. Это указывает на значительный вклад анизотропии формы в эффективную энергию анизотропии [33]. Иной результат был получен при анализе процессов перемагничивания магнитных дендритных нанопроволок Ni, осажденных в режиме постоянного тока (рис. 4а). По характеру перемагничивания затруднительно сделать однозначный вывод о преимущественной ориентации намагниченности. Локальная дисперсия намагниченности может быть следствием дендритной геометрии и сложного распределения собственного размагничивающего поля. Одним из возможных объяснений различий в характере перемагничивания образцов может быть наличие более тонкой и разветвленной дендритной структуры нанопроволок Ni, осажденных в режиме постоянного тока, по сравнению с аналогичными структурами, осажденными в режиме переменного тока.

Для интерпретации полученных результатов было выполнено микромагнитное моделирование с использованием геометрии, соответствующей данным электронной микроскопии. В результате для моделирования использована структура, представленная на рис. 5, с тремя разветвлениями, в которой наибольший диаметр равен 42 нм, наименьший – 7 нм, что приблизительно соответствует экспериментальным данным. Результаты расчетов показывают, что наличие дендритной структуры приводит к увеличению остаточной намагниченности

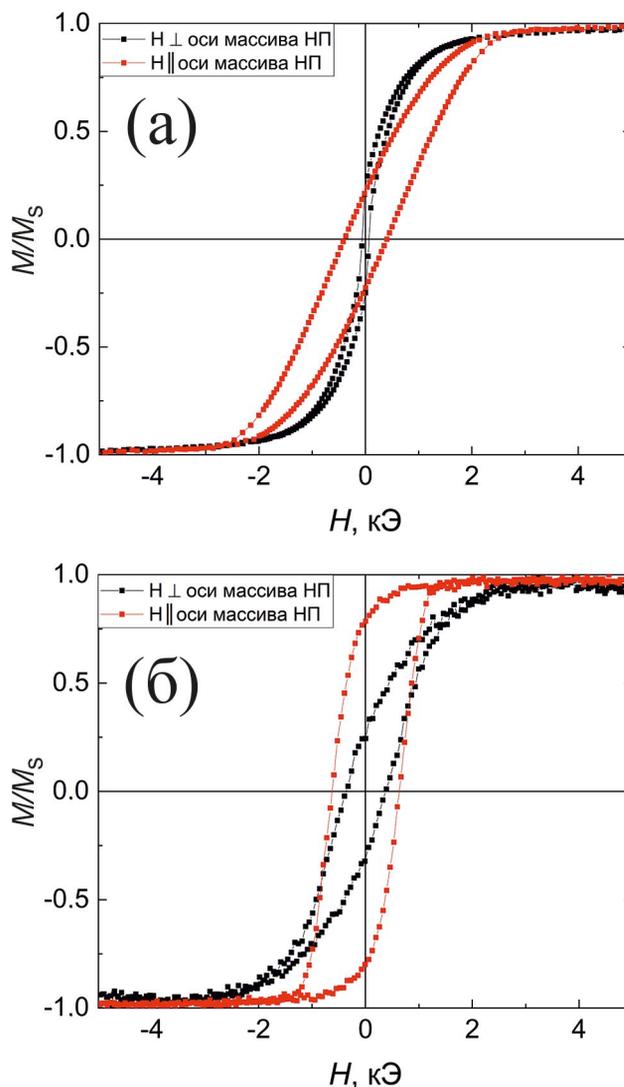


Рис. 4. Петли гистерезиса, полученные для образцов с массивами нанопроволок Ni, осажденными в режиме постоянного (а) и переменного (б) тока, измеренные параллельно (красная) и перпендикулярно (черная) оси массива нанопроволок.

и коэрцитивной силы для петли, полученной перпендикулярно оси дендритной структуры (рис. 6 – красная линия) по сравнению с нанопроволокой без ветвления (рис. 6 – синяя линия).

В качестве предельного случая нами также была рассмотрена геометрия, в которой множественные ветвления в области границы с металлическим слоем Al заменены сплошной пленкой Ni толщиной 5 нм. Такой случай предположительно соответствует структуре, полученной в режиме постоянного тока, для которой было использовано практически полное растворение барьерного слоя. В этом случае остаточная намагниченность при перемагничивании вдоль

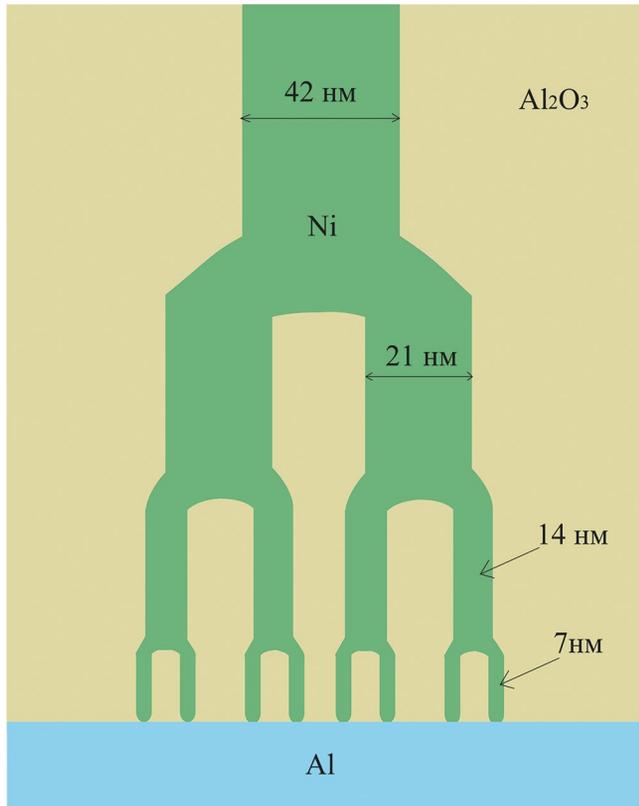


Рис. 5. Схематическое изображение структуры, задаваемой при моделировании с указанием размеров ветвей.

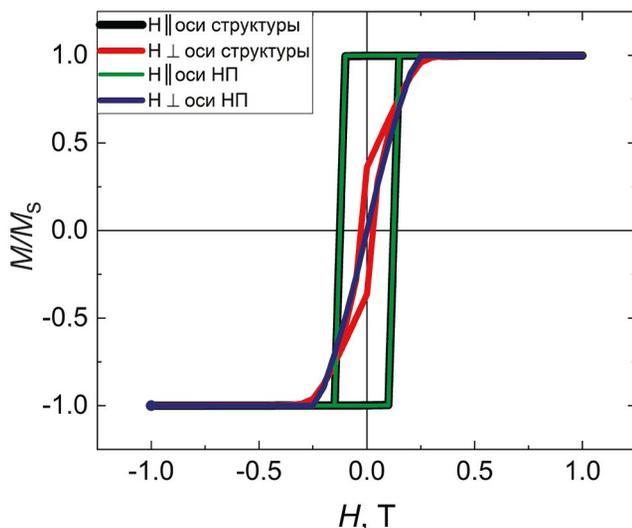


Рис. 6. Петли гистерезиса, полученные для образца Ni с дендритной структурой (черная и красная линии, для расчетов при приложении поля параллельно и перпендикулярно оси структуры соответственно) и нанопроволоки (зеленая и синяя линии, для расчетов при приложении поля параллельно и перпендикулярно оси нанопроволоки соответственно).

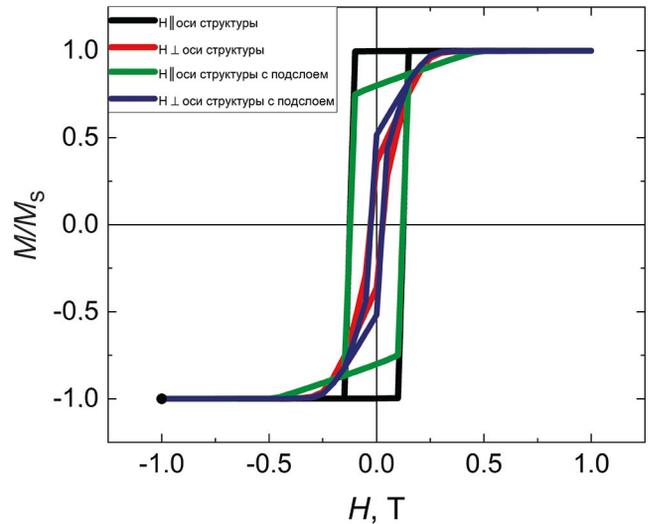


Рис. 7. Петли гистерезиса, полученные для образца Ni с дендритной структурой (черная и красная линии, для расчетов при приложении поля параллельно и перпендикулярно оси структуры соответственно) и такой же ветвистой структуры с подслоем магнитного материала Ni 5 нм (зеленая и синяя линии, для расчетов при приложении поля параллельно и перпендикулярно оси нанопроволоки соответственно).

оси структуры оказывается меньше (рис. 7 — зеленая линия), чем для такой же структуры без подслоя. При этом остаточная намагниченность при приложении поля перпендикулярно структуре с подслоем оказывается выше, чем для структуры без подслоя. Таким образом, полученная тенденция оказывается схожей с той, что наблюдается для образца, осажденного в режиме постоянного тока. Это может свидетельствовать либо о наличии прямого контакта наиболее мелких соседних разветвлений (в нашем приближении — пленочного слоя), либо о наличии слоя с повышенной плотностью магнитных нанопроволок (для которых размагничивающий фактор оказывается сопоставимым со сплошной пленкой).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы морфология и магнитные свойства массивов нанопроволок Ni, синтезированных в тонкопленочном слое оксида алюминия с использованием электролитического осаждения в режимах постоянного и переменного тока.

Установлено, что нанопроволоки Ni имеют дендритную морфологию, которая характеризуется более развитым ветвлением с конечными сегментами меньшего диаметра для образцов, полученных в режиме постоянного тока.

Все нанопроволоки независимо от условий осаждения являются поликристаллическими, а кристаллиты, имеющие гранецентрированную

кубическую решетку, имеют некоторую выстроенность по отношению к оси проволок. Отмечено также, что формирование нанопроволок в режиме постоянного тока приводит к большему размеру кристаллитов по сравнению с режимом переменного тока.

Исследование магнитных свойств выявило различия в процессах намагничивания образцов двух типов. В частности, массивы дендритных нанопроволок, синтезированные в режиме переменного тока, обладают выраженной одноосной магнитной анизотропией с осью легкого намагничивания параллельной оси нанопроволок. Режим постоянного тока приводит к существенно меньшей анизотропии в массиве нанопроволок, что, как показывают результаты моделирования, может быть обусловлено более развитой морфологией нанопроволок.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sniadecki N.J., Lamb C.M., Liu Y., Chen C.S. and Reich D.H.* Magnetic microposts for mechanical stimulation of biological cells: fabrication, characterization, and analysis // *Rev. Sci. Instrum.* 2008. V. 79. № 4.
2. *Mourachkine A., Yazyev O.V., Ducati C. and Ansermet J.P.* Template nanowires for spintronics applications: nanomagnet microwave resonators functioning in zero applied magnetic field // *Nano Lett.* 2008. V. 8. № 11. P. 3683–3687.
3. *Nasirpour F.* Electrodeposition of nanostructured materials. Springer International Publishing, 2017. V. 62. P. XII 325.
4. *Moreno J.A., Bran C., Vazquez M. and Kosel J.* Cylindrical magnetic nanowires applications // *IEEE Trans. Magn.* 2021. V. 57. № 4. P. 1–17.
5. *Fernández-Roldán J.A.* Micromagnetism of cylindrical nanowires with compositional and geometric modulations. dis. – Universidad Autónoma de Madrid, 2019.
6. *Wang L., Li Y., Zhang Y., Gu H., Chen W.* Rare earth compound nanowires: Synthesis, properties and applications // *Rev. in Nanoscience and Nanotechnology.* 2014. V. 3. № 1. P. 1–19.
7. *Muscas G., Jönsson P.E., Serrano I.G., Vallin Ö., and Kamalakar M.V.* Ultralow magnetostrictive flexible ferromagnetic nanowires // *Nanoscale.* 2021. V. 13. P. 6043.
8. *Pateras A., Harder R., Manna S., Kiefer B., Sandberg R.L., Trugman S., Kim J.W. De La Venta J., Fullerton E.E., Shpyrko O.G., Fohtung E.* Room temperature giant magnetostriction in single-crystal nickel nanowires // *NPG Asia Mater.* 2019. V. 11. № 1. P. 59.
9. *Alam J., Bran C., Chiriac H., Lupu N., Óvári T.A., Panina L.V., Rodionova V., Varga R., Vázquez M., Zhukov A.* Cylindrical micro and nanowires: Fabrication, properties and applications // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 513. P. 167074.
10. *Hu S., Zeng S., Li X., Jiang J., Yang W., Chen Y., Li M., Zheng J.* Flexible and high performance of n-type thermoelectric PVDF composite film induced by nickel nanowires // *Mater. Des.* 2020. V. 188. P. 108496.
11. *Pham D.C., Biziere N., Melilli G., Pajon R., Lacour D., Bouvot L., Tabellout M., Lairez D., Drouhin H., Clochard M., Wegrowe J.E.* Strain-induced inverse magnetostriction measured on a single contacted Ni nanowire in a polymer matrix // *Mater. Res. Express.* 2014. V. 1. № 4. P. 045017.
12. *Kac M., Zarzycki A., Kac S., Kopec M., Perzanowski M., Dutkiewicz E.M., Suchanek K., Maximenko A., Marszałek M.* Effect of the template-assisted electrodeposition parameters on the structure and magnetic properties of Co nanowire arrays // *Mater. Sci. Eng. B.* 2016. V. 211. P. 75–84.
13. *Vilanova Vidal E., Ivanov Y.P., Mohammed H. and Kosel J.* A detailed study of magnetization reversal in individual Ni nanowires // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106. № 3.
14. *Santos A., Vojkuvka L., Pallarés J., Ferré-Borrull J. and Marsal L.F.* Cobalt and nickel nanopillars on aluminium substrates by direct current electrodeposition process // *Nanoscale Res. Lett.* 2009. V. 4. P. 1021–1028.
15. *Komogortsev S.V., Chekanova L.A., Denisova E.A., Bukaemskiy A.A., Iskhakov R.S. and Mel'nikova S.V.* Macro- and nanoscale magnetic anisotropy of FeNi (P) micropillars in polycarbonate membrane // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2019. V. 32. P. 911–916.
16. *Yang Y., Zeng H., Wang D., Wu Y., Chen J., Huang Y., Wang P., Feng W.* Fractal Growth of Quasi Two-Dimensional Copper Dendrites by Template-free Electrodeposition // *Langmuir.* 2023. V. 39. № 8. P. 3045–3051.
17. *Bran C., Fernandez-Roldan J.A., Del Real R.P., Asenjo A., Chubykalo-Fesenko O., and Vazquez M.* Magnetic configurations in modulated cylindrical nanowires // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. № 3. P. 600.
18. *Zagorskiy D.L., Doludenko I.M., Kanevsky V.M., Gilimyanova A.R., Menushenkov V.P., and Savchenko E.S.* The Obtaining, Microscopy, and Properties of FeCo and FeNi Alloy Nanowires // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* 2021. V. 85. P. 848–853.

19. *Revathy R., Varma M.R., and Surendran K.P.* Effect of morphology and ageing on the magnetic properties of nickel nanowires // *Mater. Res. Bull.* 2019. V. 120. C. 110576.
20. *Meng G., Jung Y.J., Cao A., Vajtai R., Ajayan P.M.* Controlled fabrication of hierarchically branched nanopores, nanotubes, and nanowires // *PNAS* 2005. V. 102. № 20. P. 7074–7078.
21. *Zhang F., Jiang Y., Liu X., Meng J., Zhang P., Liu H., Wang S.* Hierarchical nanowire arrays as three-dimensional fractal nanobiointerfaces for high efficient capture of cancer cells // *Nano Lett.* 2016. V. 16. № 1. P. 766–772.
22. *You L.* Superconducting nanowire single-photon detectors for quantum information // *Nanophotonics.* 2020. V. 9. № 9. P. 2673–2692.
23. *Chen X., Chen B., Jiang B., Gao T., Shang G., Han S.T., Kuo C.-C., Roy V.A.L., Zhou Y.* Nanowires for UV–vis–IR optoelectronic synaptic devices // *Adv. Funct. Mater.* 2023. V. 33. № 1. P. 2208807.
24. *Zhu R., Lilak S., Loeffler A., Lizier J., Stieg A., Gimzewski J., Kuncic Z.* Online dynamical learning and sequence memory with neuromorphic nanowire networks // *Nat. Commun.* 2023. V. 14. № 1. P. 6697.
25. *Lee W., Park S.J.* Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures // *Chemical Rev.* 2014. V. 114. № 15. P. 7487–7556.
26. *Piroux L.* Magnetic nanowires // *Applied Sciences.* 2020. V. 10. № 5. P. 1832.
27. *Huang X., Tan L., Cho H. and Stadler B.J.* Magnetoresistance and spin transfer torque in electrodeposited Co/Cu multilayered nanowire arrays with small diameters // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. № 7.
28. *Gao T., Meng G., Zhang J., Sun S., Zhang L.* Template synthesis of Y-junction metal nanowires // *Appl. Phys. A.* 2002. V. 74. P. 403–406.
29. *Guo Q., Qin L., Zhao J., Hao Y., Yan Z., Mu F., Chen P.* Structural analysis and angle-dependent magnetic properties of Y-branched Ni nanowires // *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* 2012. V. 44. № 10. P. 1988–1991.
30. *Воробьева А.И., Уткина Е.А., Комар О.М.* Однородное осаждение никеля в поры упорядоченного тонкого оксида алюминия // *Микроэлектроника.* 2013. V. 43. № 2. P. 105–115.
31. *Santos A., Vojkuvka L., Pallarés J., Ferré-Borrull J., Marsal L.F.* Cobalt and nickel nanopillars on aluminium substrates by direct current electrodeposition process // *Nanoscale Res. Lett.* 2009. V. 4. № 9. P. 1021–1028.
32. *Beg M., Lang M., Fangohr H.* Ubermag: toward more effective micromagnetic workflows // *IEEE Trans. Magn.* 2021. V. 58. № 2. P. 1–5.
33. *Sun L., Hao Y., Chien C.L., Searson P.C.* Tuning the properties of magnetic nanowires // *IBM J. Res. Dev.* 2005. V. 49. № 1. P. 79–102.

Morphology and Magnetic Properties of Ni Nanowires in Thin Film Anodic Alumina Templates

**A. E. Dryagina^{1,*}, A. N. Gorkovenko¹, N. A. Kulesh¹, E. V. Kurdyukov¹, A. V. Viblaya¹,
A. A. Yushkov¹, A. A. Veryasova¹, V. I. Pastukhov^{1,2}, A. S. Kalashnikova¹, V. O. Vas'kovsky^{1,3}**

¹*Ural Federal University named after the First President of Russia Boris Yeltsin, Ekaterinburg, 620990 Russia*

²*JSC “Institute of Nuclear Materials”, Zarechny, Sverdlovsk region, 624250 Russia*

³*Mihev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

*e-mail: Anastasia.Driagina@urfu.me

The features of the morphology and magnetic properties of Ni nanowire arrays have been studied. Aluminum oxide matrices are used as a template for electrolytic deposition of nanowires. The matrices are obtained by anodizing the aluminum films with a thickness of 2 μm that are formed on glass substrates by high frequency ion sputtering. Electrochemical deposition of the metal is carried out using direct and alternating currents. Morphology and microstructure studies show that the nanowire arrays are polycrystalline and have a branched dendritic structure due to the morphological features of aluminum oxide matrices. A relationship between the magnetization reversal patterns and the modes of electrodeposition of Ni nanowire arrays is established. The process of magnetization reversal of an array of this kind of structures is simulated.

Keywords: nanowires, electrolytic deposition, anodizing, magnetic properties, dendritic structure, microstructure

УДК 537.622

СУПЕРПАРАМАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
В АНСАМБЛЯХ СВЕРХМАЛЫХ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИГИДРИТА© 2024 г. Ю. В. Князев^{a, *}, Д. А. Балаев^a, С. А. Скоробогатов^a, Д. А. Великанов^a,
О. А. Баюков^a, С. В. Столяр^{a, b}, В. П. Ладыгина^b, А. А. Красиков^a, Р. С. Исхаков^a^a Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок 50/38, Красноярск, 660036 Россия^b ФИЦ “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Академгородок 50,

Красноярск, 660036 Россия

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

Поступила в редакцию 09.11.2023 г.

После доработки 27.11.2023 г.

Принята к публикации 03.12.2023 г.

Рассмотрено влияние межчастичных взаимодействий в ансамблях ультрамалых наночастиц на суперпарамагнитную релаксацию на примере наночастиц оксигидроксида железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ферригидрита). Исследованы два образца: ферригидрит биогенного происхождения (средний размер частиц $\langle d \rangle \approx 2.7$ нм) с естественной органической оболочкой частиц и образец, прошедший низкотемпературный отжиг ($\langle d \rangle \approx 3.5$ нм), в ходе которого органическая оболочка частично удалялась. Были измерены dc - и ac -магнитные восприимчивости ($\chi'(T)$, $\chi''(T)$) в малом магнитном поле в области суперпарамагнитной (СПМ) блокировки наночастиц. Обнаружено, что увеличение межчастичных взаимодействий приводит к росту температуры СПМ-блокировки от 28 К до 52 К по данным dc -намагниченности. Показано, что ниже температуры СПМ-блокировки магнитные взаимодействия наночастиц приводят к формированию коллективного состояния, подобного спиновому стеклу в объемных материалах. С помощью скейлингового подхода выявлено, что происходит замедление динамики скоррелированных магнитных моментов на поверхности частиц при увеличении межчастичных взаимодействий. Моделирование зависимости $\chi''(T)$ показало, что диссипация магнитной энергии происходит в две стадии. Первая из них связана непосредственно с блокировкой магнитного момента наночастиц, а вторая отражает спин-стекольное поведение поверхностных спинов, а также сильно зависит от силы межчастичных взаимодействий.

Ключевые слова: суперпарамагнетизм, релаксация, ферригидрит

DOI: 10.31857/S0015323024040068, EDN: WQYARU

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все большее внимание исследователей уделяется возможным практическим применениям наноразмерных материалов. Несомненно, наиболее актуальной среди практических приложений наноматериалов является область биомедицинских приложений [1, 2]. Обычно предполагается использование внешнего магнитного поля для реализации термического воздействия на пораженные ткани, в которых предварительно локализуют магнитные наночастицы. Такой процесс называется *магнитной гипертермией*. Нагрев магнитных наночастиц во внешнем переменном магнитном поле в основном обусловлен гистерезисными потерями, связанными с релаксационными процессами магнитных моментов частиц. Здесь под термином “релаксационные процессы” подразумевается характерное время переворота магнитного

момента частицы. Параметром, который определяет эффективность магнитного нагрева при гипертермии, является величина эффективного поглощения энергии (SAR) для осуществления нагрева магнитным полем [3]. Очевидно, что величина SAR зависит от выбора материала, диаметра наночастиц и ширины распределения наночастиц по размерам [4–6].

На эффективность такого нагрева могут влиять различные параметры, определяющие магнитные взаимодействия между частицами [7, 8], которые, в конечном счете, связаны с характером релаксационных процессов магнитных моментов частиц. Это открывает еще один возможный путь для получения магнитных наноматериалов с необходимыми свойствами. Взаимодействия между наночастицами можно настроить путем модификации поверхности наночастиц [9–11]. В однофазных порошковых наноматериалах

частицы находятся в непосредственном контакте друг с другом, поэтому магнитные межчастичные взаимодействия могут быть сильными. Тогда образцы невзаимодействующих или слабо взаимодействующих частиц могут быть получены путем покрытия частиц неорганическими веществами, например, SiO_2 [9, 12] или углеродом [13]. Среди органических модификаторов можно выделить такие белки, как декстран [14], ПЭГ [15], арабиногалактан [16].

Обратным эффектом может быть, например, использование сушки или отжига образцов, что было продемонстрировано на примере наночастиц гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [17]. Экспериментальные исследования свойств антиферромагнитных наночастиц показали, что агрегация может кардинально изменить магнитную динамику. Например, температура блокировки, при которой частицы становятся суперпарамагнитными (СПМ), может увеличиваться более чем на сотню градусов [18–20]. Связанным с температурой блокировки СПМ частиц критическим параметром является время релаксации магнитного момента частицы τ , которое в общем случае описывается хорошо известной зависимостью Нееля–Брауна:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{\text{eff}}V}{k_B T}\right). \quad (1)$$

В этом выражении K_{eff} – эффективная константа магнитной анизотропии, V – объем частицы, τ_0 – характерное время релаксации частицы, обычно находящееся в пределах 10^{-13} – 10^{-9} с [17]. Важно понимать, что величина τ непосредственно влияет на эффективность поглощения энергии наночастицами (в западной литературе SAR) [21], и с помощью ее регулирования возможно получать образцы с необходимыми для магнитной гипертермии характеристиками.

В антиферромагнитных наночастицах из-за дефектов структуры возникает нескомпенсированный магнитный момент, достигающий величин несколько сотен магнетон Бора. Ранее выполненные оценки межчастичных взаимодействий на примере наноразмерного гематита ($\langle d \rangle \sim 20$ нм) показали, что энергии только дипольных взаимодействий может оказаться недостаточной, чтобы существенно повлиять на суперпарамагнитную релаксацию [18, 22, 23]. В то же время экспериментально и теоретически показано, что температура суперпарамагнитной блокировки антиферромагнитных ультрамалых наночастиц существенно изменяется в случае включения межчастичных взаимодействий [22, 24–26]. Поэтому образцы антиферромагнитных

ультрамалых наночастиц могут также являться перспективными кандидатами для биомедицинских приложений [17, 27–31].

В данной работе мы исследовали СПМ-релаксацию магнитных моментов в зависимости от степени межчастичных взаимодействий на примере наночастиц ферригидрита (номинальная химическая формула $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). По данным дифракции нейтронов этот материал имеет антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов атомов железа, температура Нееля составляет около 350 К [32]. Ферригидрит существует только в наноразмерном виде, поэтому системы на его основе могут быть хорошими модельными образцами для изучения процессов суперпарамагнитной релаксации. С целью изучения особенностей релаксации магнитных моментов (нескомпенсированных моментов) в системе ультрамалых наночастиц были тщательно проанализированы результаты измерения dc -намагниченности и ac -магнитной восприимчивости (χ' , χ'') в малом магнитном поле в области суперпарамагнитной блокировки на ансамблях сильно взаимодействующих и слабо взаимодействующих магнитных наночастиц ферригидрита.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез образцов наночастиц и их характеристика подробно описаны в работах [33, 34]. Исходный образец (FH-0h) представляет собой набор наночастиц, полученный биогенным способом при культивировании бактерии *Klebsiella oxytoca*. Для образцов, полученных этим методом, констатировали наличие органической оболочки на поверхности частиц [34], что обуславливает ослабленные магнитные межчастичные взаимодействия. Второй образец (FH-24h) был получен путем отжига исходного образца при температуре 150°C в воздушной атмосфере в течение 24 часов. При данном процессе происходит “выгорание” органической оболочки, что приводит к частичной агломерации частиц и их укрупнению [35, 36]. Таким образом, исследуемые образцы представляют собой ансамбли наночастиц ферригидрита с сильными (FH-24h) и слабыми (FH-0h) магнитными межчастичными взаимодействиями.

Микродифракцию и распределение наночастиц по размерам исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Средний диаметр частиц, рассчитанный по гистограммам, составляет

$\langle d \rangle \sim 2.7$ нм и $\langle d \rangle \sim 3.45$ нм для FH-0h и FH-24h соответственно. Эти данные согласуются с оценкой, полученной из ширины дифракционных колец по формуле Шеррера [33, 34].

Измерения статической намагниченности (в постоянном поле) были проведены на оригинальном СКВИД магнетометре [36]. Используются режимы охлаждения в нулевом поле (ZFC) и во внешнем поле (FC). Измерения динамической магнитной восприимчивости (зависимости $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$) выполнены на установке PPM-9 (Quantum Design) в частотном диапазоне 10–10000 Гц с амплитудой поля 2 Э (в условиях ZFC).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ исследованных образцов в поле $H = 20$ Э в режимах ZFC и FC приведены на рис. 1. Вид этих характеристик и взаимное расположение кривых для различной термомагнитной предистории указывает (1) на СПМ состояние при достаточно высоких температурах и (2) на процессы блокировки магнитных моментов частиц в области низких температур. Если определять температуру СПМ-блокировки T_B как точку максимума на зависимости $M(T)$ в ZFC-режиме, то значения T_B составляют 28 К и 52 К (показано стрелками на рис. 1) для образцов FH-0h и FH-24h соответственно. Значительное увеличение температуры перехода в СПМ-состояние для образца, прошедшего отжиг, вызвано двумя факторами: увеличением размера частиц в результате низкотемпературного отжига [23, 35, 36] и влиянием магнитных

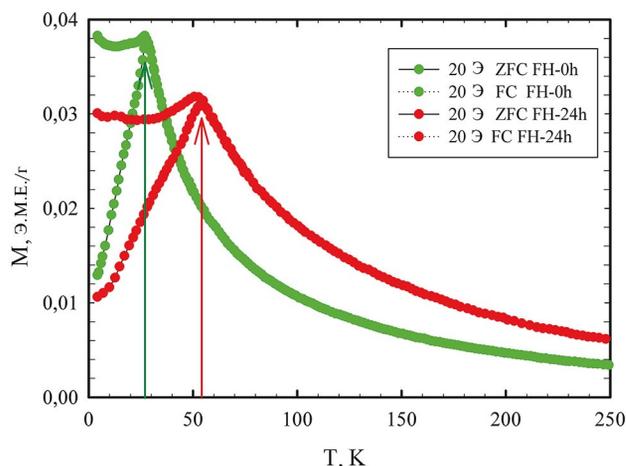


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности исследованных образцов в поле $H = 20$ Э в условиях ZFC и FC. Стрелки указывают на температуры СПМ-разблокировки T_B при 28 К и 52 К.

межчастичных взаимодействий. Последнее было продемонстрировано из анализа поведения полевой зависимости величины T_B для подобного отожженного образца ферригидрита в работе [23]. Отметим, что при температуре T_B блокируются именно нескомпенсированные магнитные моменты антиферромагнитно упорядоченных наночастиц ферригидрита.

Для систем невзаимодействующих частиц температура СПМ-блокировки может быть получена из выражения Нееля–Брауна (1). В экспериментах, как правило, определяется значение T_B , и тогда время релаксации магнитного момента частицы τ совпадает с характерным временем измерительной методики

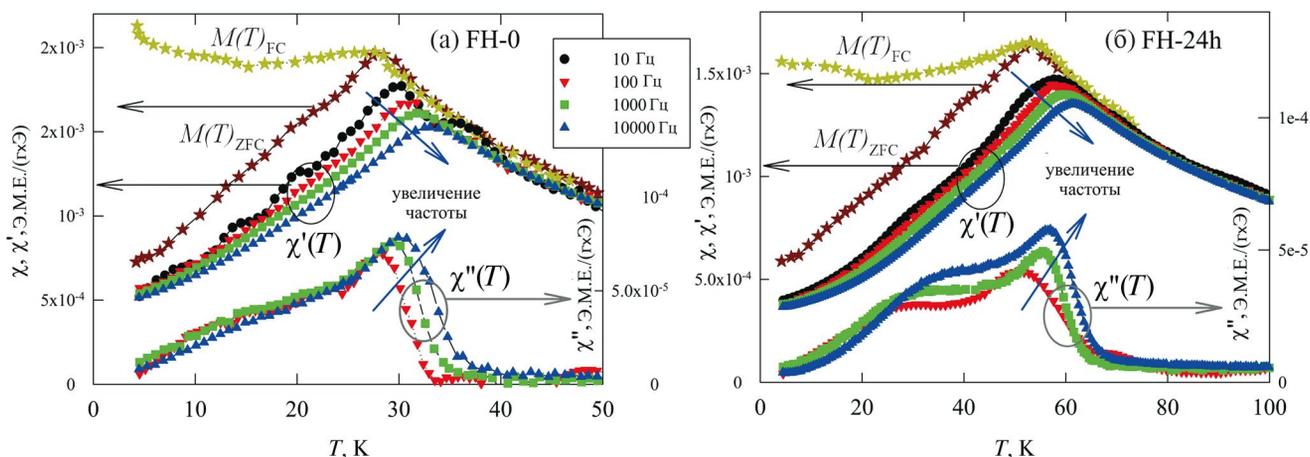


Рис. 2. Температурные зависимости статической магнитной восприимчивости $\chi(T) = M(T)/H$ (левая шкала), а также реальной $\chi'(T)$ (левая шкала) и мнимой $\chi''(T)$ (правая шкала) частей ac -восприимчивости образцов FH-0h (а) и FH-24h (б), полученные в диапазоне частот 10–10000 Гц.

τ_m ($\tau = \tau_m$ при $T = T_B$). Отсюда вытекает факт зависимости величины T_B от выбранной методики измерений. Для магнитной ac -восприимчивости $\tau_m \approx 1/2\pi f$, где f – частота переменного поля, для статической намагниченности значение τ_m составляет 10–100 с [17]. Следовательно, имея набор экспериментальных методик, можно получить информацию о температурной зависимости времени релаксации магнитного момента частицы, т.е. фактически о динамике блокировки магнитного момента.

На рис. 2 приведены кривые температурной зависимости действительной $\chi'(T)$ и мнимой $\chi''(T)$ частей магнитной ac -восприимчивости, а также статической намагниченности (в единицах $\chi = M/H$ во внешнем магнитном поле $H = 2$ Э) для обоих исследованных образцов. Поведение зависимостей $\chi'(T)$ типично для процессов блокировки (разблокировки) систем магнитных наночастиц. Можно выделить следующие характерные особенности: 1) в диапазоне температур выше T_B (точка максимума на зависимости $\chi(T)$ или $M(T)$ в ZFC режиме) поведение восприимчивости не зависит от частоты для обоих образцов, 2) ниже температуры T_B частотная зависимость восприимчивости явно выражена, 3) с увеличением частоты f (или с уменьшением характерного времени τ_m) температура СПМ блокировки возрастает. В целом, поведение зависимостей $\chi''(T)$ схоже с описанным выше. Однако для образца FH-24h (рис. 2б) обращает на себя внимание одна ярко выраженная особенность – наличие дополнительного “плеча” (плато) в области температур, меньших температуры максимума. Для образца FH-0h (рис. 2а) данная особенность также видима, однако выражена в меньшей степени.

Естественно, что блокировка магнитного момента наночастиц сопровождается диссипацией энергии (которая определяет параметр SAR).

Диссипация может быть оценена исходя из данных мнимой части магнитной восприимчивости. Количественный анализ температурных зависимостей ac -восприимчивости был выполнен на основе подхода, описанного в работах [38–40], с учетом распределения частиц по размерам для обоих образцов. В случае магнитных межчастичных взаимодействий в ансамблях наночастиц мнимая часть магнитной восприимчивости может быть описана выражением вида [38–40]:

$$\chi'' = c \cdot \psi(f, \gamma) \cdot \sum_{i=1}^{n_k} q_i \frac{\theta^*}{\theta_{0,i}^2} \exp\left(-\frac{\ln^2(\theta^*/\theta_{0,i}^2)}{2\delta_\theta^2}\right), \quad (2)$$

где функция $\psi(f, \gamma)$ определена в работах [38, 39] через приближение среднего поля и учитывает частотный сдвиг максимума восприимчивости, M – магнитный момент частицы, принятый $170 \mu_B$ [33], δ – ширина распределения частиц по размерам, которая является параметром подгонки. Параметр θ учитывает энергию анизотропии частиц $E_A = K_{\text{eff}}V$, n_k – в общем виде представляет собой количество магнитных подсистем (в наших расчетах $n_k = 2$), а q_i – их весовой множитель, который варьировали в процессе моделирования. В нашем случае подгонка дала неплохое согласие при учете двух, практически независимых, магнитных подсистем. Результат обработки зависимости $\chi''(T)$ для обоих образцов показан на рис. 3, а численные параметры приведены в табл. 1.

Математическая обработка правой части зависимостей $\chi''(T)$ (область выраженного максимума $\chi''(T)$) указывает на достаточно узкое распределение наночастиц по размерам в ансамблях, что согласуется с результатами ПЭМ. Рассчитанные значения константы эффективной анизотропии хорошо согласуются с полученными ранее значениями ($K_{\text{eff}} = 2.1 \times 10^6$ эрг/см³) в работе [41].

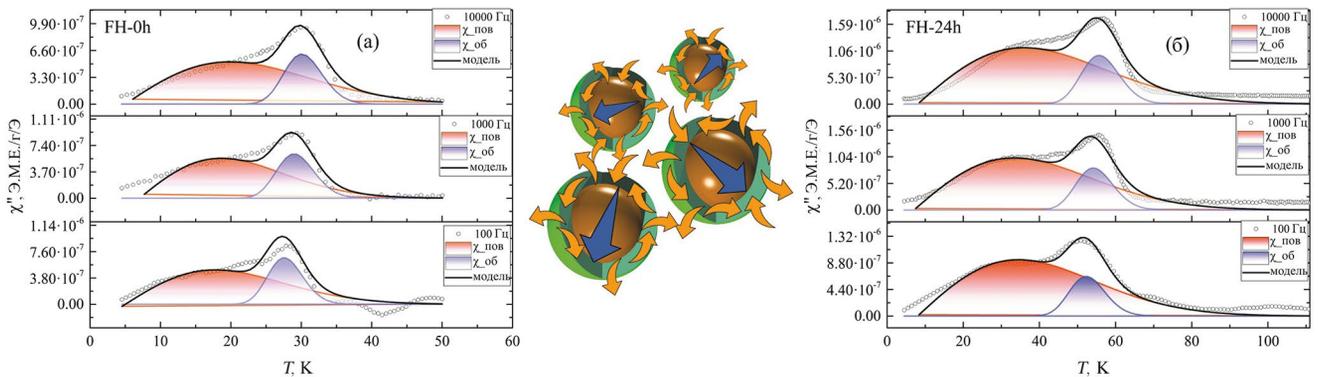


Рис. 3. Результаты подгонки мнимой $\chi''(T)$ части ac -восприимчивости образцов FH-0h (а) и FH-24h (б) по выражению (2). В центре показано модельное представление взаимодействующих наночастиц. Большие стрелки – нескомпенсированный магнитный момент наночастицы, маленькие стрелки – магнитные моменты атомов на поверхности.

Таблица 1. Результаты математического моделирования противофазной восприимчивости образцов FH-0h и FH-24h. $K_{эфф}$ – константа эффективной анизотропии наночастиц, δ_c и δ_s – ширина распределения ядра и оболочки соответственно. Соотношение площадей под кривыми указано в последнем столбце

Образец	f , Гц	$K_{эфф} \times 10^6$ эрг/см ³	δ_c	δ_s	Соотношение ядро/оболочка, отн. ед
FH-24h	100	2.6±0.25	0.09	0.85	0.15±2
FH-0h		2.4±0.25	0.1	0.8	0.32±2
FH-24h	1000	2.6±0.25	0.08	0.80	0.20±2
FH-0h		2.4±0.25	0.092	0.75	0.42±2
FH-24h	10000	2.6±0.25	0.08	0.70	0.16±2
FH-0h		2.4±0.25	0.09	0.7	0.45±2

Вышесказанное подтверждает, что правая часть зависимости $\chi''(T)$ (в окрестности наибольшего максимума) отвечает за блокировку магнитного момента частиц. Выраженное “плечо” в области более низких температур имеет значительно более широкое распределение по энергии, которое не находит отражения в экспериментальных результатах ПЭМ и, следовательно, относится к диссипации энергии, связанной с другой магнитной подсистемой. В работе [40] мы отождествили эту подсистему с коллективным состоянием спинов поверхностных атомов железа, в котором формируется структура спин-стекольного типа. Ширина распределений магнитных моментов ядра и оболочки обозначены в табл. 1 как δ_c и δ_s . Необходимо учитывать, что в представлении выражения (2) эти подсистемы считаются независимыми, однако мы наблюдаем изменение соотношения долей ядра и оболочки в последнем столбце табл. 1. Это может указывать на существование связи между этими двумя подсистемами, что наблюдали также в работе [40].

Площади под кривыми для указанных компонент достаточно сильно различаются для образцов FH-0h и FH-24h. Для FH-24h с сильными межчастичными взаимодействиями диссипация энергии происходит, в основном, за счет поверхностных магнитных моментов частиц (левая часть зависимости $\chi''(T)$), в то время как в FH-0h эта подсистема проявляется значительно слабее. Вероятно, это связано с формированием двух слабо зависимых магнитных систем. Первая из них образована нескомпенсированными магнитными моментами частиц, а вторая состоит из скоррелированных атомных магнитных моментов на поверхности частиц в результате действия межчастичных взаимодействий [42]. В ряде работ было показано, что поверхностные магнитные моменты способны формировать состояние подобное спиновому стеклу в случае межчастичных взаимодействий [18, 43–45].

Таким образом, замораживание магнитных моментов на поверхности наночастиц является прямым следствием магнитных межчастичных взаимодействий, что схематично показано на рис. 3. Поэтому можно предположить, что левая часть кривых мнимой части ac -восприимчивости, обозначенная широким оранжевым распределением на рис. 3, соответствует потерям энергии в результате блокировки скоррелированных поверхностных магнитных моментов в кластерах (агрегатах) наночастиц. Эти скоррелированные моменты формируют состояние подобное спиновому стеклу ниже температуры блокировки. Этот процесс наиболее ярко проявляется в образце FH-24h и значительно редуцирован в образце наночастиц FH-0h с органическим покрытием. Можно также отметить, что в ансамблях взаимодействующих частиц ферригидрита диссипация эффективно проявляется аналогично поведению наночастиц типа ядро-оболочка [46–48].

Известно, что магнитный момент каждого иона в спиновом стекле ниже температуры замерзания располагается преимущественно вдоль локальной оси легкого намагничивания, определяемой локальным кристаллическим полем, формируя неколлинеарную спин-стекольную структуру [49]. Для наночастиц такой сценарий можно реализовать благодаря случайному распределению осей анизотропии взаимодействующих наночастиц. Под влиянием межчастичных взаимодействий возникает некоторая скоррелированная структура спинов, находящихся на поверхности разных частиц.

Динамика замерзания (стеклования) магнитных моментов в спиновых стеклах часто описывается с помощью скейлинговых зависимостей [50–52]. Подобный подход с успехом применяли и к анализу влияния межчастичных взаимодействий в случае ансамблей наночастиц [24, 46, 53]. В этом случае нередко используется термин “суперспин”, подразумевая под ним

магнитный момент однодоменной магнитной частицы (для антиферромагнитных частиц – нескомпенсированный магнитный момент). Для ансамблей взаимодействующих наночастиц время релаксации суперспина имеет расходимость при некоторой температуре так же, как в случае обычного спинового стекла [38, 39]. Тогда справедливо использовать для подгонки зависимости $\tau(T)$ выражение вида [54]:

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{T_g}{T - T_g} \right)^{z\nu}. \quad (3)$$

В выражении (3) показатель степени $z\nu$ качественно позволяет оценить степень взаимодействия частиц и имеет диапазон 4–12 [46, 50, 55], а T_g соответствует температуре замерзания магнитных моментов. Величина T_g определяется путем подгонки и обычно имеет значение, несколько меньшее температуры блокировки (разблокировки) для методики с наибольшим временем измерения τ_m (в нашем случае – для статической намагниченности). Помимо статической намагниченности и ac -восприимчивости, для анализа в рамках выражения (3) можно использовать результаты мессбауэровской спектроскопии, для которой значение τ_m находится во временном интервале 10^{-8} – 10^{-10} с. Принимая во внимание полученные ранее результаты анализа мессбауэровских спектров образцов FH-0h и FH-24h [34], мы выполнили оценку влияния магнитных межчастичных взаимодействий на формирование скоррелированного состояния типа спинового стекла в исследуемых ансамблях наночастиц образцов FH-0h и FH-24h.

На рис. 4 символами показаны данные ($\tau = \tau_m$, $T = T_B$), полученные из использованного набора экспериментальных методик. Построение в двойных логарифмических координатах позволяет простой линейной аппроксимацией извлечь значение степени $z\nu$ для обоих образцов. Результат аппроксимации показан сплошной линией. Показатели степени составляют $z\nu = 7.8$ и $z\nu = 9.6$ при температурах замерзания магнитных моментов $T_g = 52.8$ К и $T_g = 27.6$ К, для FH-24h и FH-0h соответственно. Уменьшение этого показателя с ростом влияния межчастичных взаимодействий согласуется с нашими недавними результатами [23]. Такой эффект связан с замедлением суперпарамагнитной релаксации “суперспинов” вследствие коллективных эффектов поверхностных магнитных моментов железа в наночастицах ферригидрата.

Следует отметить, что механизм СПМ-релаксации достаточно сложен, поскольку многие параметры дают разнонаправленный вклад в изме-

нение скорости релаксации. Увеличение размера наночастиц ферригидрата в результате отжига может привести к росту параметра τ_0 в выражении (3), согласно работе [56]. В то же время увеличение размера наночастиц должно приводить и к уменьшению эффективной константы магнитной анизотропии наночастиц в результате уменьшения ее поверхностного вклада. Согласно той же работе [56], увеличение размера частиц влечет уменьшение и параметра τ_0 . Поэтому мы наблюдаем результат комплексного проявления разных факторов. Сильное увеличение температуры блокировки и уменьшение $z\nu$ в образце без органической оболочки частиц указывает на доминирующее влияние межчастичных взаимодействий в рассматриваемый эффект замедления СПМ-релаксации.

На вставке к рис. 4 показана зависимость времен релаксации от температуры $\tau_m(T_B)$ в прямых координатах. Сплошной линией показана теоретическая зависимость, полученная по выражению (1) для наночастиц ферригидрата со средним размером 3 нм. Она описывает изменение времени СПМ-релаксации для магнитных моментов наночастиц в ансамбле без магнитных взаимодействий при константе анизотропии $K_{\text{eff}} = 1.1 \times 10^6$ эрг/см³. Взаимное расположение этой зависимости и экспериментальных данных (описываемых скейлинговым законом (3)) достаточно наглядно показывает, что влияние магнитных межчастичных взаимодействий есть в обоих образцах, и для образца FH-24h эти взаимодействия заметно сильнее. Как отмечено выше, большее влияние магнитных взаимодействий связано с отсутствием органической оболочки

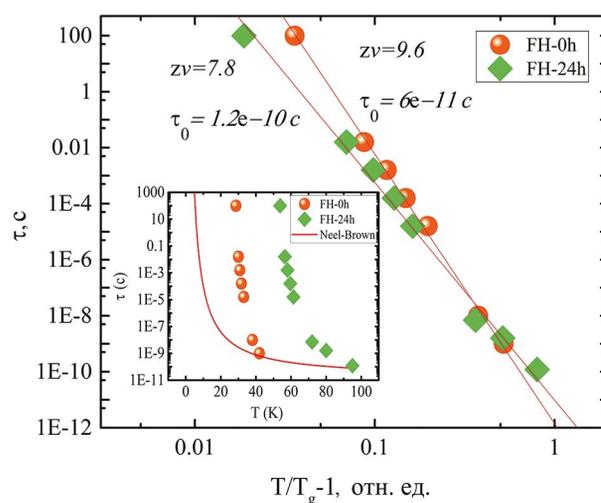


Рис. 4. Температурная зависимость времени СПМ-релаксации τ образцов ультрамалых наночастиц ферригидрата в скейлинговых координатах. На вставке показана зависимость τ в прямых координатах.

наночастиц у образца, прошедшего низкотемпературный отжиг; в исходном образце органическая оболочка, видимо, полностью не изолирует отдельные наночастицы [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Регулирование магнитных межчастичных взаимодействий позволяет варьировать температуру СПМ-блокировки в достаточно широких пределах. На примере наночастиц ферригидрита было показано, что процедура низкотемпературного отжига приводит к увеличению температуры СПМ-блокировки от 28 К (для FH-0h) до 52 К (для FH-24h) по данным dc -намагниченности.

По данным магнитных измерений (статической магнитометрии, ac -восприимчивости) и мессбауэрской спектроскопии получена экспериментальная зависимость времени СПМ-релаксации от температуры. Результат аппроксимации этой зависимости в рамках скейлинговой модели позволил определить значения температуры формирования состояния, подобного спиновому стеклу, и характерные показатели степени $z\nu$. В нашем случае эти величины составляют $z\nu = 9.6$ и $z\nu = 7.8$ при температурах замерзания магнитных моментов $T_g = 52.8$ К и $T_g = 27.6$ К для отожженного (FH-24h) и исходного (FH-0h) образцов соответственно. Уменьшение показателя $z\nu$ объясняется ростом влияния магнитных межчастичных взаимодействий и замедлением СПМ-релаксации.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН. Синтез биогенного ферригидрита проведен в рамках государственного задания КНЦ СО РАН.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee J.H., Kim B., Kim Y. and Kim S.K. Ultra-high rate of temperature increment from superparamagnetic nanoparticles for highly efficient hyperthermia // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. № 1. P. 4969.
2. Stolyar S.V., Balaev D.A., Ladygina V.P., Dubrovskiy A.A., Krasikov A.A., Popkov S.I., Bayukov O.A., Knyazev Y.V., Yaroslavtsev R.N., Volochaev M.N., Iskhakov R.S., Dobretsov K.G., Morozov E.V., Falaleev O.V., Inzhevatskin E.V., Kolenchukova O.A. and Chizhova I.A. Bacterial Ferrihydrite Nanoparticles: Preparation, Magnetic Properties, and Application in Medicine // *J. Supercond Nov. Magn.* 2018. V. 31. № 8. P. 2297–2304.
3. Zhang L.Y., Gu H.C., Wang X.M. Magnetite ferrofluid with high specific absorption rate for application in hyperthermia // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 311. № 1. P. 228–233.
4. Tkachenko M.V., Kamzin A.S. Synthesis and properties of hybrid hydroxyapatite–ferrite (Fe_3O_4) particles for hyperthermia applications // *Phys. Solid State.* 2016. V. 58. № 4. P. 763–770.
5. Kamzin A.S., Das H., Wakiya N. and Valiullin A.A. Magnetic Core/Shell Nanocomposites $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ for Biomedical Application: Synthesis and Properties // *Phys. Solid State.* 2018. V. 60. № 9. P. 1752–1761.
6. Kamzin A.S., Obaidat I.M., Kozlov V.S., Voronina E.V. Magnetic Nanocomposites Graphene Oxide/Magnetite + Cobalt Ferrite ($\text{GrO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$) for Magnetic Hyperthermia // *Phys. Solid State.* 2021. V. 63. № 7. P. 998–1008.
7. Wabler M., Zhu W., Hedayati M., Attaluri A., Zhou H., Mihalic J., Geyh A., Dewese T.L., Ivkov R. and Artemov D. Magnetic resonance imaging contrast of iron oxide nanoparticles developed for hyperthermia is dominated by iron content // *International Journal of Hyperthermia.* 2014. V. 30. № 3. P. 192–200.
8. Abbasi A.Z., Gutiérrez L., Del Mercato L.L., Herranz F., Chubykalo-Fesenko O., Veintemillas-Verdaguer S., Parak W.J., Morales M.P., González J.M., Hernando A. and De La Presa P. Magnetic capsules for NMR imaging: Effect of magnetic nanoparticles spatial distribution and aggregation // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. № 14. P. 6257–6264.
9. Allia P., Tiberto P., Coisson M., Chiolerio A., Celegato F., Vinai F., Sangermano M., Suber L. and Marchegiani G. Evidence for magnetic interactions among magnetite nanoparticles dispersed in photoreticulated PEGDA-600 matrix // *J. Nanoparticle Research.* 2011. V. 13. № 11. P. 5615–5626.
10. Rivas Rojas P.C., Tancredi P., Moscoso Londoño O., Knobel M. and Socolovsky L.M. Tuning dipolar magnetic interactions by controlling individual silica coating of iron oxide nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 451. P. 688–696.
11. Yusoff A.H.M., Salimi M.N., Jamlos M.F. A review: Synthetic strategy control of magnetite nanoparticles production // *Adv. Nano Res.* 2018. V. 6. № 1. P. 1.
12. Yakushkin S.S., Balaev D.A., Dubrovskiy A.A., Semenov S.V., Knyazev Y.V., Bayukov O.A., Kirillov V.L., Ivantsov R.D., Edelman I.S. and Martyanov O.N. ϵ - Fe_2O_3 nanoparticles embedded in silica xerogel – Magnetic metamaterial // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 15. P. 17852–17857.
13. Petrov D.A., Lin C.R., Ivantsov R.D., Ovchinnikov S.G., Zharkov S.M., Yurkin G.Y., Velikanov D.A., Knyazev Y.V., Molokeyev M.S., Tseng Y.T., Lin E.S., Edelman I.S., Baskakov A.O., Starchikov S.S. and Lyubutin I.S. Characterization of the iron oxide phases formed during the synthesis of core-shell Fe_xO_y @C nanoparticles modified with Ag // *Nanotechnology.* 2020. V. 31. № 39. P. 395703.

14. *Hong R.Y., Feng B., Chen L.L., Liu G.H., Li H.Z., Zheng Y. and Wei D. G.* Synthesis, characterization and MRI application of dextran-coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles // *Biochem. Eng. J.* 2008. V. 42. № 3. P. 290–300.
15. *Yang Y., Tian Q., Wu S., Li Y., Yang K., Yan Y., Shang L., Li A. and Zhang L.* Blue light-triggered Fe²⁺-release from monodispersed ferrihydrite nanoparticles for cancer iron therapy // *Biomaterials.* 2021. V. 271. P. 120739.
16. *Khutsishvili S.S., Aleksandrova G.P., Vakulskaya T.I. and Sukhov B.G.* Structural and Magnetic Properties of Biocompatible-Coated Magnetite Nanoparticles for Treating Antianemia // *IEEE Trans. Magn.* 2021. V. 57. № 10. P. 1–9.
17. *Mørup S., Madsen D.E., Frandsen C., Bahl C.R.H. and Hansen M.F.* Experimental and theoretical studies of nanoparticles of antiferromagnetic materials // *J. Phys. Condensed Matter.* 2007. V. 19. № 21. P. 213202.
18. *Hansen M.F., Koch C.B.* Magnetic dynamics of weakly and strongly interacting hematite nanoparticles // *Phys. Rev. B. Condens. Matter Mater Phys.* 2000. V. 62. № 2. P. 1124.
19. *Bødker F., Hansen M.F., Bender Koch C. and Mørup S.* Particle interaction effects in antiferromagnetic NiO nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 2000. V. 221. № 1–2. P. 32–36.
20. *Frandsen C., Mørup S.* Inter-particle interactions in composites of antiferromagnetic nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 2003. V. 266. № 1–2. P. 36–48.
21. *De La Presa P., Luengo Y., Multigner M., Costo R., Morales M.P., Rivero G. and Hernando A.* Study of heating efficiency as a function of concentration, size, and applied field in γ -Fe₂O₃ nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. № 48. P. 25602–25610.
22. *Krasikov A.A., Knyazev Y.V., Balaev D. A., Velikanov D. A., Stolyar S.V., Mikhlin Y.L., Yaroslavtsev R.N. and Iskhakov R.S.* Interparticle magnetic interactions and magnetic field dependence of superparamagnetic blocking temperature in ferrihydrite nanoparticle powder systems // *Physica B: Condens Matter.* 2023. V. 660. P. 414901.
23. *Красиков А.А., Князев Ю.В., Балаев Д.А., Столяр С.В., Ладыгина В.П., Балаев А.Д. и Исхаков Р.С.* Магнитные межчастичные взаимодействия и суперпарамагнитная блокировка порошковых систем наночастиц биогенного ферригидрита // *ЖЭТФ.* 2023. Т. 164. № 6. С. 1026–1038
24. *Knyazev Yu V., Balaev D.A., Stolyar S.V., Krasikov A. A., Bayukov O.A., Volochaev M.N., Yaroslavtsev R.N., Ladygina V.P., Velikanov D.A. and Iskhakov R.S.* Interparticle magnetic interactions in synthetic ferrihydrite: Mössbauer spectroscopy and magnetometry study of the dynamic and static manifestations // *J. Alloys. Compd.* 2022. V. 889. P. 161623.
25. *Kuhn L.T., Lefmann K., Bahl C.R.H., Ancona S.N., Lindgård P.-A., Frandsen C., Madsen D.E. and Mørup S.* Neutron study of magnetic excitations in 8-nm α -Fe₂O₃ nanoparticles // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74. № 18. P. 184406.
26. *Salvador M., Nicolao L., Figueiredo W.* Non-monotonic Behavior of the Blocking Temperature of Interacting Magnetic Nanoparticles // *Brazilian J. Phys.* 2023. V. 53. № 3. P. 70
27. *Popkov S.I., Krasikov A.A., Dubrovskiy A.A., Volochaev M.N., Kirillov V.L., Martyanov O.N. and Balaev D.A.* Size effects in the formation of an uncompensated ferromagnetic moment in NiO nanoparticles // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 126. № 10. P. 103904.
28. *Popkov S.I., Krasikov A.A., Velikanov D.A., Kirillov V.L., Martyanov O.N. and Balaev D.A.* Formation of the magnetic subsystems in antiferromagnetic NiO nanoparticles using the data of magnetic measurements in fields up to 250 kOe // *J. Magn. Magn. Mater. Elsevier,* 2019. V. 483. P. 21–26.
29. *Imori T., Imamoto Y., Uchida N., Kikuchi Y., Honda K., Iwahashi T. and Ouchi Y.* Magnetic moment distribution in nanosized antiferromagnetic NiO // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 127. № 2. P. 023902.
30. *Balaev D.A., Krasikov A.A., Popkov S.I., Semenov S.V., Volochaev M.N., Velikanov D.A., Kirillov V.L. and Martyanov O.N.* Uncompensated magnetic moment and surface and size effects in few-nanometer antiferromagnetic NiO particles // *J. Magn. Magn. Mater.* 2021. V. 539. P. 168343.
31. *Столяр С.В., Николаева Е.Д., Ли О.А., Великанов Д.А., Воротынов А.М., Пьянков В.Ф., Ладыгина В.П., Суханов А.Л., Балаев Д.А. и Исхаков Р.С.* Микроволновый нагрев порошков окисленного железа в режиме ферромагнитного резонанса // *Материаловедение.* 2023. Т. 9. С. 10–14.
32. *Seehra M.S., Babu V.S., Manivannan A. and Lynn J. W.* Neutron scattering and magnetic studies of ferrihydrite nanoparticles // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. № 5. P. 3513.
33. *Knyazev Yu.V., Balaev D.A., Stolyar S.V., Bayukov O.A., Yaroslavtsev R.N., Ladygina V.P., Velikanov D.A. and Iskhakov R.S.* Magnetic anisotropy and core-shell structure origin of the biogenic ferrihydrite nanoparticles // *J. Alloys. Compd.* 2021. V. 851. P. 156753.
34. *Knyazev Yu.V., Balaev D.A., Yaroslavtsev R.N., Krasikov A.A., Velikanov D.A., Mikhlin Y.L., Volochaev M.N., Bayukov O.A., Stolyar S.V. and Iskhakov R.S.* Tuning of the Interparticle interactions in ultrafine ferrihydrite nanoparticles // *Adv. Nano Res.* 2022. V. 12. № 6. P. 605–616.
35. *Балаев Д.А., Красиков А.А., Дубровский А.А., Семенов С.В., Баюков О.А., Столяр С.В., Исхаков Р.С., Ладыгина В.П. и Ищенко Л.А.* Магнитные свойства и механизм формирования нескомпенсированного магнитного момента антиферромагнитных наночастиц ферригидрита бактериального происхождения // *ЖЭТФ.* 2014. Т. 146. P. 546–556.
36. *Балаев Д.А., Красиков А.А., Столяр С.В., Исхаков Р.С., Ладыгина В.П., Ярославцев Р.Н., Баюков О.А., Воротынов А.М., Волочаев М.Н. и Ду-*

- бровский А.А. Изменение магнитных свойств наноферригидрита в ходе низкотемпературного отжига, обусловленное ростом объема наночастиц // ФТТ. 2016. Т. 58. № 9. С. 1724–1732.
37. Velikanov D.A. SQUID magnetometer for investigations of the magnetic properties of materials in the temperature range 4, 2–370 K // Siberian Aerospace Journal. 2013. V. 14. № 2. P. 176–181.
 38. Landi G.T., Arantes F.R., Cornejo D.R., Bakuzis A.F., Andreu I. and Natividad E. AC susceptibility as a tool to probe the dipolar interaction in magnetic nanoparticles // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 421. P. 138–151.
 39. Landi G.T. Role of dipolar interaction in magnetic hyperthermia // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. № 1. P. 014403.
 40. Knyazev Y.V., Balaev D.A., Skorobogatov S.A., Velikanov D.A., Bayukov O.A., Stolyar S.V., Yaroslavtsev R.N. and Iskhakov R. S. Spin dynamics in ensembles of ultrafine ferrihydrite nanoparticles // Phys. Rev. B. 2023. V. 107. № 11. P. 115413.
 41. Balaev D.A., Stolyar S.V., Knyazev Y.V., Yaroslavtsev R.N., Pankrats A.I., Vorotynev A.M., Krasikov A.A., Velikanov D. A., Bayukov O.A., Ladygina V.P. and Iskhakov R.S. Role of the surface effects and interparticle magnetic interactions in the temperature evolution of magnetic resonance spectra of ferrihydrite nanoparticle ensembles // Results Phys. 2022. V. 35. P. 105340.
 42. Jefremovas E.M., Alfonso Masa J., de la Fuente Rodríguez M., Rodríguez Fernández J., Espeso J.I., Rojas D.P., García-Prieto A., Fernández-Gubieda M.L. and Fernández Barquín L. Investigating the size and microstrain influence in the magnetic order/disorder state of GdCu₂ nanoparticles // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 6. P. 1117.
 43. Djurberg C., Svedlindh P., Nordblad P., Hansen M.F., Bødker F. and Mørup S. Dynamics of an interacting particle system: evidence of critical slowing down // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. № 25. P. 5154.
 44. Mørup S., Madsen M.B., Franck J., Villadsen J. and Koch C.J.W. A new interpretation of Mössbauer spectra of microcrystalline goethite: “Super-ferromagnetism” or “super-spin-glass” behaviour? // J. Magn. Magn. Mater. 1983. V. 40. № 1–2. P. 163–174.
 45. Stolyar S.V., Balaev D.A., Ladygina V.P., Pankrats A.I., Yaroslavtsev R.N., Velikanov D.A. and Iskhakov R.S. Ferromagnetic resonance study of biogenic ferrihydrite nanoparticles: spin-glass state of surface spins // JETP Lett. 2020. V. 111. P. 183–187.
 46. Nemati Z., Khurshid H., Alonso J., Phan M.H., Mukherjee P. and Srikanth H. From core/shell to hollow Fe/γ-Fe₂O₃ nanoparticles: evolution of the magnetic behavior // Nanotechnology. 2015. V. 26. № 40. P. 405705.
 47. Vasilakaki M., Gemenetzi F., Devlin E., Yi D.K., Riduan S.N., Lee S.S., Ying J.Y., Papaefthymiou G.C. and Trohidou K. N. Size effects on the magnetic behavior of γ-Fe₂O₃ core/SiO₂ shell nanoparticle assemblies // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 522. P. 167570.
 48. Silva F.G. da, Depeyrot J., Raikher Y.L., Stepanov V.I., Poperechny I.S., Aquino R., Ballon G., Geshev J., Dubois E. and Perzynski R. Exchange-bias and magnetic anisotropy fields in core–shell ferrite nanoparticles // Scientific Reports. Nature Publishing Group UK London. 2021. V. 11. № 1. P. 5474.
 49. Fisher D.S., Huse D.A. Equilibrium behavior of the spin-glass ordered phase // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 1. P. 386.
 50. Mathieu R., Asamitsu A., Kaneko Y., He J.P. and Tokura Y. Eu_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄: A three-dimensional XY spin glass // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. № 1. P. 014436.
 51. Nair S., Nigam A.K. Critical exponents and the correlation length in the charge exchange manganite spin glass Eu_{0.5}Ba_{0.5}MnO₃ // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. № 21. P. 214415.
 52. Kumar A., Senyshyn A., Pandey D. Evidence for cluster spin glass phase with precursor short-range antiferromagnetic correlations in the B-site disordered Ca(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ perovskite // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. № 21. P. 214425.
 53. Silva N.J.O., Amaral V.S., Carlos L.D. Relevance of magnetic moment distribution and scaling law methods to study the magnetic behavior of antiferromagnetic nanoparticles: Application to ferritin // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. № 18. P. 184408.
 54. Mørup S., Hansen M.F., Frandsen C. Magnetic interactions between nanoparticles // Beilstein Journal of Nanotechnology. 2010. V. 1. № 1. P. 182–190.
 55. Nayak S., Ghorai S., Padhan A.M., Hajra S., Svedlindh P. and Murugavel P. Cationic redistribution induced spin-glass and cluster-glass states in spinel ferrite // Phys. Rev. B. 2022. V. 106. № 17. P. 174402.
 56. Bødker F., Mørup S. Size dependence of the properties of hematite nanoparticles // Europhysics Letters. 2000. V. 52. № 2. P. 217.

Superparamagnetic Relaxation in Ensembles of Ultrasmall Ferrihydrate Nanoparticles

Yu. V. Knyazev^{1,*}, D. A. Balaev¹, S. A. Skorobogatov¹, D. A. Velikanov¹, O. A. Bayukov¹,
S. V. Stolyar^{1,2}, V. P. Ladygina², A. A. Krasikov¹, R. S. Iskhakov¹

¹Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center (FRC), KSC SB RAS, Krasnoyarsk, 660036 Russia

²FRC Krasnoyarsk Scientific Center (KSC), Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Krasnoyarsk, 660036 Russia

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

The paper examines the impact of interparticle interactions on the superparamagnetic relaxation of ultrasmall nanoparticle ensembles, using $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ iron oxyhydroxide (ferrihydrate) nanoparticles as an example. Two samples were analyzed: ferrihydrate of biogenic origin (with an average particle size of $d \approx 2.7$ nm) with a natural organic shell, and a sample (with $d \approx 3.5$ nm) that underwent low-temperature annealing, during which the organic shell was partially removed. The *DC* and *AC* magnetic susceptibilities ($\chi'(T)$, $\chi''(T)$) in a small magnetic field in the superparamagnetic (SPM) blocking region of the nanoparticles were measured. The results show that an increase in interparticle interactions leads to an increase in the SPM blocking temperature from 28 to 52 K according to *DC* magnetization data. It is shown that below the SPM blocking temperature, magnetic interactions of nanoparticles lead to the formation of a collective state similar to spin glass in bulk materials. The scaling approach reveals that the dynamics of correlated magnetic moments on the particle surface slow down with increasing interparticle interactions. Simulation of $\chi''(T)$ dependence has shown that the dissipation of magnetic energy occurs in two stages. The first stage is directly related to the blocking of the magnetic moment of nanoparticles, while the second stage reflects the spin-glass behavior of surface spins and strongly depends on the strength of interparticle interactions.

Keywords: superparamagnetism, relaxation, ferrihydrate

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА, ПОДВЕРГНУТЫХ МЕХАНИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ

© 2024 г. Г. В. Курляндская^{a, *}, Е. А. Бурбан^a, Д. С. Незнахин^a, А. А. Юшков^a,
А. Larrañaga^b, Г. Ю. Мельников^a, А. В. Свалов^a

^aУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^bUniversidad del País Vasco UPV/EHU, Sarriena s/n, 48940, Leioa, España

*e-mail: galinakurlyandskaya@urfu.ru

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 23.11.2023 г.

Принята к публикации 03.12.2023 г.

Методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) получена большая партия наночастиц оксидов железа. С фокусом на дальнейшие биоприменения исследована структура и магнитные свойства наночастиц как в исходном состоянии, так и после механического размола в шаровой мельнице на протяжении различного времени. Установлено, что фазовый состав (70% Fe₃O₄ и 30% Fe₂O₃) не менялся в результате механических воздействий при сохранении среднего размера наночастиц. Наблюдение перехода Вервея в исследуемых наночастицах совместно со структурными данными позволяет добиться лучшего понимания физических свойств ЭВП ансамблей наночастиц в различных состояниях. Анализ структуры и магнитных свойств указывает на создание материала с высоким уровнем внутренних напряжений, который может быть интересен для биоприменений.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, электрический взрыв проволоки, шаровая мельница, магнетит, магнитные свойства, переход Вервея, биоприменения

DOI: 10.31857/S0015323024040079, **EDN:** WQSDVL

ВВЕДЕНИЕ

За последние несколько десятилетий был достигнут заметный прогресс в разработке методов синтеза магнитных наночастиц (МНЧ). Тем не менее магнитные наночастицы продолжают привлекать к себе особое внимание как с точки зрения исследования физических явлений на “нано” уровне, так и с точки зрения практических приложений, включающих и биомедицинские направления [1–4]. В отличие от небольших молекул, имеющих одинаковое строение и одинаковые свойства, определяемые их химическими формулами, МНЧ существенно отличаются друг от друга, даже в случае набора МНЧ одной партии. Одной из задач, сформулированных требованиями биоприменений является получение больших партий МНЧ [5, 6]. В этой связи следует упомянуть, что электрофизические методы электрического взрыва проволоки (ЭВП) и лазерного испарения мишени обеспечивают получение больших партий (более 100 г) МНЧ [7–9]. Упомянутые высокопроизводительные методы синтеза позволяют получать не агломерированные сферические частицы

и сепарировать их с учетом среднего размера еще в процессе синтеза [10]. Большая часть ЭВП МНЧ оказываются монокристаллическими. Однако сепарирование фракций приводит к уменьшению размера партии. Кроме того, высокое совершенство монокристаллической структуры каждой наночастицы может играть отрицательную роль в процессе функционализации МНЧ для решения биомедицинских задач. В биоприменениях чаще всего используются оксиды железа: магнетит (Fe₃O₄) и маггемит (γ-Fe₂O₃) [1, 2, 10]. Существует значительный опыт модификации магнитных макро- и микрочастиц посредством механической обработки в шаровых мельницах [11, 12]. Такое воздействие может приводить к изменению среднего размера частиц и их распределения по размерам, а также к возникновению новых фаз за счет механического сплавления [11–13]. Однако вопрос об особенностях механической обработки в шаровых мельницах ЭВП МНЧ оксидов железа в литературе не обсуждали. При этом помимо задач прикладного значения, например, уменьшения среднего размера частиц ЭВП МНЧ оксидов железа, в решении данной проблемы есть

и интересные научные аспекты. Один из них – особенности деформации магнитных частиц наноразмерного интервала. Другой интересный аспект – возможность получения партий с более однородным фазовым составом. Кроме того, в крупных монокристаллических МНЧ магнетита с малодфектной структурой можно наблюдать низкотемпературный фазовый переход Вервея [14]. В массивных образцах магнетита переход Вервея, т.е. переход металл-диэлектрик, сопровождающийся изменением электрического сопротивления примерно на два порядка, наблюдается при температуре около 120 К [13]. Вблизи температуры Вервея происходит трансформация кубической структуры в моноклинную [15]. Кроме того, структурный переход Вервея сопровождается изменением поведения спонтанной намагниченности, и некоторые его особенности можно исследовать магнитными методами.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований структуры и магнитных свойств партии магнитных наночастиц оксидов железа, полученных методом ЭВП, как в исходном состоянии, так и после механического размолва в шаровой мельнице на протяжении различного времени. Для сравнения ряд исследований был также проведен с микрочастицами коммерческого магнетита.

МЕТОДЫ И ОБРАЗЦЫ

Партия наночастиц оксида железа была получена методом электрического взрыва проволоки в Институте электрофизики УрО РАН по стандартному протоколу [16]. Структура исследована с помощью рентгенофазового анализа (РФА, BrukerD8 Discover) с использованием медного излучения (длина волны $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) при комнатной температуре, методами растровой (РЭМ, JEOL JSM-64) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JEOL JEM2100). Фазовый состав коммерческих микрочастиц (фазы Fe_3O_4 – 94 мас.%, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 1 мас.% и $\text{FeO}(\text{OH})$ – 5 мас.%) Alfa Aesar (Ward Hill), обозначенных в данном исследовании как АА, был исследован ранее в работе [16].

Распределение МНЧ по размерам получено на основе выборки размеров N_0 частиц из фотографий РЭМ или ТЭМ. Средний диаметр частиц рассчитывали с использованием количественного распределения $N/N_0 = N/N(d) \cdot 100\%$, где d – размер частиц, $N(d)$ – количество частиц с размером d . Так определяли среднечисленный диаметр d_n (СЭМ). Средневзвешенный размер d_w (СЭМ) оценивали по формуле $d_w = \sum N_i d_i^4 / (\sum N_i d_i^3)$, где N_i – количество частиц с определенным диаме-

тром d_i . Удельная поверхность определена методом низкотемпературной адсорбции азота Брунауэра–Эммита–Теллера (БЭТ, Micromeritics TriStar 3000). Средневзвешенный диаметр частиц (d_w) (БЭТ) оценивали по формуле $d_w = 6/(\rho \cdot S_{sp})$, где ρ – плотность материала и S_{sp} – величина удельной поверхности для ансамбля МНЧ.

Часть партии (около 33%) ЭВП МНЧ использовали для аттестации исходного состояния. Данным образцам присвоили нумерацию h0. Вторую и третью части партий подвергли механическому воздействию в шаровой мельнице в жидкой среде (этиловом спирте) в течение 1 часа (образцы h1) или 7 часов (образцы h7). Размер партии для проведения обработки в шаровой мельнице составлял около 12 г, жидкая среда полностью закрывала шары из закаленной стали, использованные для обработки. Соотношение массы шаров к массе порошка составляло 66:1. После проведения обработки образцы высушивали и хранили в закрытых емкостях. Магнитные свойства измеряли с помощью СКВИД магнитометра MPMSXL7, как и стандартные термомагнитные кривые типа ZFC–FC [10] для набора полей в 100, 500 и 1000 Эрстед. Образцы жестко закрепляли в полимерной капсуле, средний размер образца для магнитных измерений составлял 8–10 мг. Измерения петель магнитного гистерезиса проводили в магнитных полях (H) до 70 кЭ. Под величиной намагниченности насыщения M_s понимали величину намагниченности M в магнитном поле 70 кЭ: $M_s = M(H=70 \text{ кЭ})$. Для обозначения других магнитных характеристик использовали обозначения: H_c – коэрцитивная сила и M_r – остаточная намагниченность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Примеры изображений, полученных методами электронной микроскопии, представлены на рис. 1. Хорошо видно, что ЭВП МНЧ – это наночастицы с высокой степенью сферичности с очень малым количеством агрегатов. Методы РЭМ и ПЭМ хорошо дополняют друг друга, так как в первом случае часто теряется информация о наночастицах очень малых размеров, а во втором – о самых крупных. Сравнение геометрических особенностей ЭВП и АА в исходном состоянии показывает, что АА частицы обладают меньшей степенью сферичности, в их случае в партии встречаются агрегаты, и средний размер частиц АА оказывается заметно больше и может быть определен только с большей погрешностью. Распределения частиц всех типов по размерам аппроксимируются функциями логнормального распределения. Анализ данных микроскопии позволил оценить средние размеры исследованных

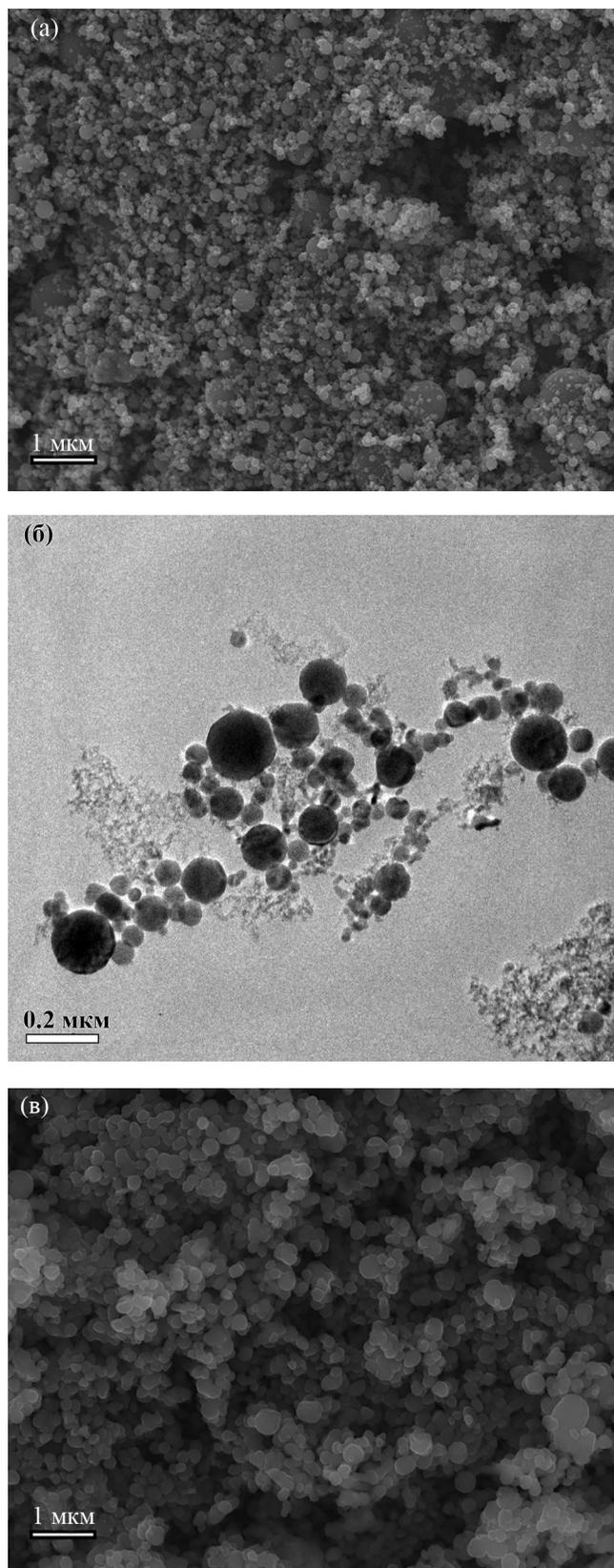


Рис. 1. Изображения ЭВП МНЧ исследуемой партии: РЭМ – (а) и ТЭМ – (б); РЭМ – (в) изображение коммерческих микрочастиц Alfa Aesar, исследованных для сравнения с ЭВП МНЧ.

образцов и сравнить полученные размеры с данными РФА и БЭТ анализа (табл. 1).

Отдельно отметим, что техника БЭТ особенно чувствительна к наличию малых частиц, трудно идентифицируемых микроскопическими методами. Средневзвешенный размер коммерческих частиц АА, рассчитанный с использованием данных РЭМ, составил примерно 210 нм и был достаточно близок к среднему численному (равному 170 нм). На рис. 2 представлены некоторые результаты РФА ЭВП МНЧ оксидов железа. Фазовый состав ЭВП МНЧ всех типов примерно одинаков: Fe_3O_4 составляет около 70%, а Fe_2O_3 – около 30%. В случаях h1 и h7 было обнаружено очень небольшое количество примесей (не более 1%) оксида железа FeO и $\alpha\text{-Fe}$ для h1 и FeO для h7. Наличие чистого альфа-железа в ЭВП МНЧ ранее наблюдали в случае крупных наночастиц оксида железа [8], на деле представляющих собой композиционные частицы типа “ядро-оболочка” с ядром $\alpha\text{-Fe}$ и оксидной оболочкой.

Строго говоря, количество примесных фаз FeO и Fe так мало, что их наличием можно просто пренебречь. Процесс электрического взрыва проволоки железа позволяет синтезировать наночастицы оксида железа при условии добавления в атмосферу синтеза определенного количества кислорода. Вероятнее всего, фазы FeO и Fe появляются в образцах из-за некоторого дефицита кислорода и конечной скорости охлаждения и конденсации испаренных продуктов взрыва, особенно, когда речь идет о крупных наночастицах.

Следует отметить, что в границах экспериментальной погрешности РФА не позволяет достоверно оценить изменения состава, вызванные обработками в шаровых мельницах: во всех случаях наблюдается примерно одинаковое соотношение фаз Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Практически не меняются и средние размеры МНЧ, определенные различными способами (табл. 1). РФА указывает только на очень незначительное изменение спектров для МНЧ h0, h1 и h7 в интервале углов вблизи самого интенсивного пика (311) при $2\theta \approx 35.45^\circ$, а именно небольшое уширение части пика вблизи базовой линии с увеличением времени механической обработки.

Такое поведение можно связать с небольшим увеличением содержания очень мелкой фазы оксидов железа, скорее всего аморфной. Можно предположить, что деформация композиционных наночастиц типа “ядро-оболочка” может идти иначе, по сравнению с деформацией наночастиц магнетита или маггемита без центрального ядра другого состава. Небольшое количество очень мелких частиц может идентифицироваться как аморфная фаза, поскольку

Таблица 1. Некоторые результаты РФА и БЕТ

Образец	Фаза	$d_{\text{ср}}$, нм	Содержание, %	$d_{\text{н}}$, нм	$d_{\text{о}}$, нм	$d_{\text{БЭТ}}$, нм
h0	Fe_3O_4	70	70	14	70	26
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	140	30			
h1	Fe_3O_4	60	70	15	74	25
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	170	30			
h7	Fe_3O_4	70	70	14	70	26
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	100	30			
AA	Fe_3O_4	240	94	170	210	167

ку они представляют собой несовершенные по структуре измельченные верхние части оболочек крупных частиц типа “ядро-оболочка”. Таким образом, форма, размеры и фазовый состав ЭВП МНЧ исследуемой партии не претерпевают заметных структурных изменений в процессе размолла в шаровой мельнице в рассматриваемых условиях.

Петли магнитного гистерезиса исследованных образцов, измеренные при комнатной темпера-

туре, приведены на рис. 3. Основные магнитные характеристики образцов собраны в табл. 2.

Видно, что намагниченность насыщения ЭВП МНЧ меняется очень слабо: с увеличением времени механической обработки M_s уменьшается, но незначительно (с 66 до 63 ед/г). Поскольку величина остаточной намагниченности M_r невелика, то в пределах погрешности измерений ее можно считать неизменной и близкой к величине M_r коммерческого магнетита. Однако

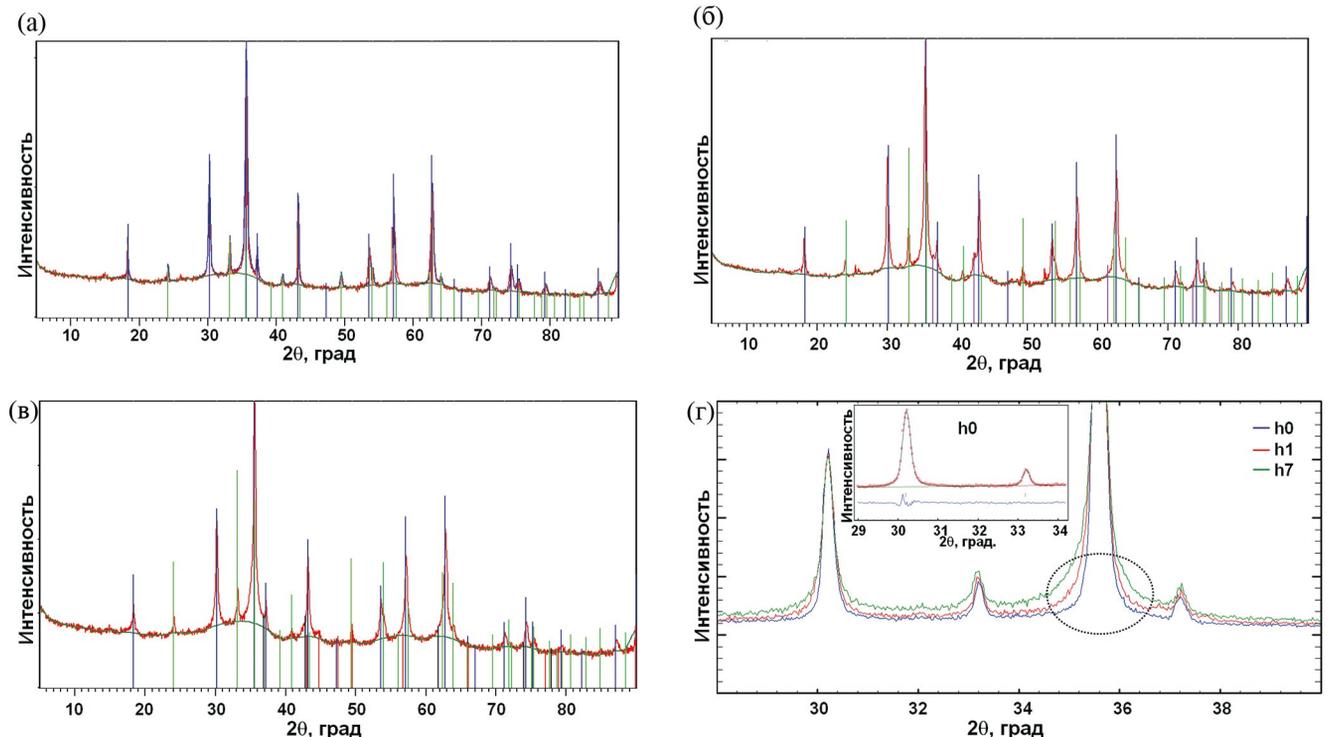


Рис. 2. РФА ЭВП наночастиц оксидов железа. а – h0, исходное состояние; пики магнетита Fe_3O_4 и маггемита Fe_2O_3 отмечены вертикальными синими и зелеными линиями; б – h1, состояние после 1 часа механической обработки; пики Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeO и Fe отмечены вертикальными синими, зелеными, красными и лиловыми линиями соответственно; в – h7 состояние после 7 ч обработки; пики Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и FeO отмечены вертикальными синими, зелеными, лиловыми линиями и черными линиями; г – РФА-данные для МНЧ h0, h1 и h7 в интервале углов вблизи самого интенсивного пика (311), часть $2\theta \approx 35.45^\circ$ показана пунктирным овалом. На вставке – пример подгонки самых интенсивных пиков для ЭВП МНЧ h0, позволяющих определить средний размер области когерентного рассеяния для Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фаз.

коэрцитивная сила ЭВП МНЧ ведет себя иначе, при увеличении времени механической обработки ее величина увеличивается более, чем вдвое уже при времени обработки в 1 час. Как известно [2], в случае достаточно малых частиц магнетита их размер может определять форму петли гистерезиса. Так для однодоменных частиц (меньшего размера) H_c , оказывается выше, чем для многодоменных (большого размера). Этот подход подтверждается при сравнении ЭВП МНЧ и коммерческих АА частиц. Последние имеют больший средний размер и меньшую H_c .

В то же самое время коэрцитивная сила ЭВП МНЧ увеличивается с увеличением времени обработки при сохранении средних размеров МНЧ. Последнее следует из приведенных выше данных структурных исследований. Помимо изменения среднего размера при определенных условиях и для определенных материалов, размол в шаровых мельницах может приводить к увеличению степени дефектности каждой монокристаллической частицы и уровня вну-

Таблица 2. Основные магнитные характеристики исследованных образцов нано- и микрочастиц оксидов железа

Образец	M_s , Гс см/г	M_r , Гс см/г	H_c , Э
h0	66	6	66
h1	66	11	143
h7	63	10	149
АА	83	10	10

тренних напряжений. Именно последняя особенность может быть ответственна за увеличение коэрцитивности с ростом времени размола в шаровых мельницах. Прямым подтверждением данного предположения могли бы быть измерения кривых Вильямса–Холла, основанных на оценке обратной интегральной ширины дифракционного пика в зависимости от соответствующего обратного межплоскостного расстояния [11, 17].

Однако выбор ансамбля не сепарированных ЭВП МНЧ делает использование данного метода малоэффективным. В сложившейся ситуации более эффективен анализ термомагнитных кривых (рис. 4–6), на которых в случае магнетита наблюдается особый участок, соответствующий переходу Вервея.

При увеличении магнитного поля при измерениях кривых ZFC–FC удельный магнитный момент образца также увеличивается. При анализе всех кривых, построенных в одном масштабе, области перехода Вервея хорошо видны для полей в 500 и 1000 Э (рис. 4а), но при перестроении в другом масштабе (рис. 4б) не вызывает сомнений, что даже в поле 100 Э переход Вервея отчетливо наблюдается примерно при той же температуре (~97 К), что и при 500 и 1000 Э. Отметим, что в случае магнетита АА с более крупным размером частиц (рис. 4б) переход Вервея наблюдается при несколько более высокой температуре около 100 К, и сам переход размыт вследствие высокой дефектности АА микрочастиц и вариативности их размеров.

Механическая обработка в шаровой мельнице приводит к размытию области перехода (h1, рис. 5) и невозможности его наблюдения (h7, рис. 6). Даже незначительное время обработки (1 ч) оказывает сильное влияние на форму кривых ZFC–FC, позволяющих сделать заключение об уровне совершенства структуры магнетита. Предложенная интерпретация изменения структуры и магнитных свойств ансамбля не сепарированных ЭВП МНЧ не противоречит имеющимся в литературе представлениям об особенностях реализации фазового перехода

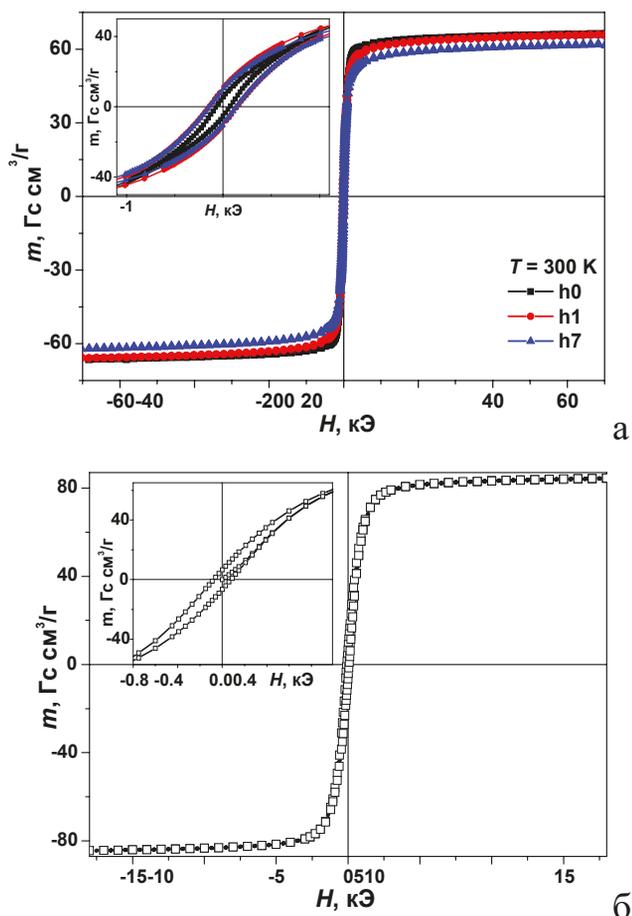


Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса образцов h0, h1, h7 (а), коммерческого образца АА (б). На вставках — более подробно в области малых магнитных полей.

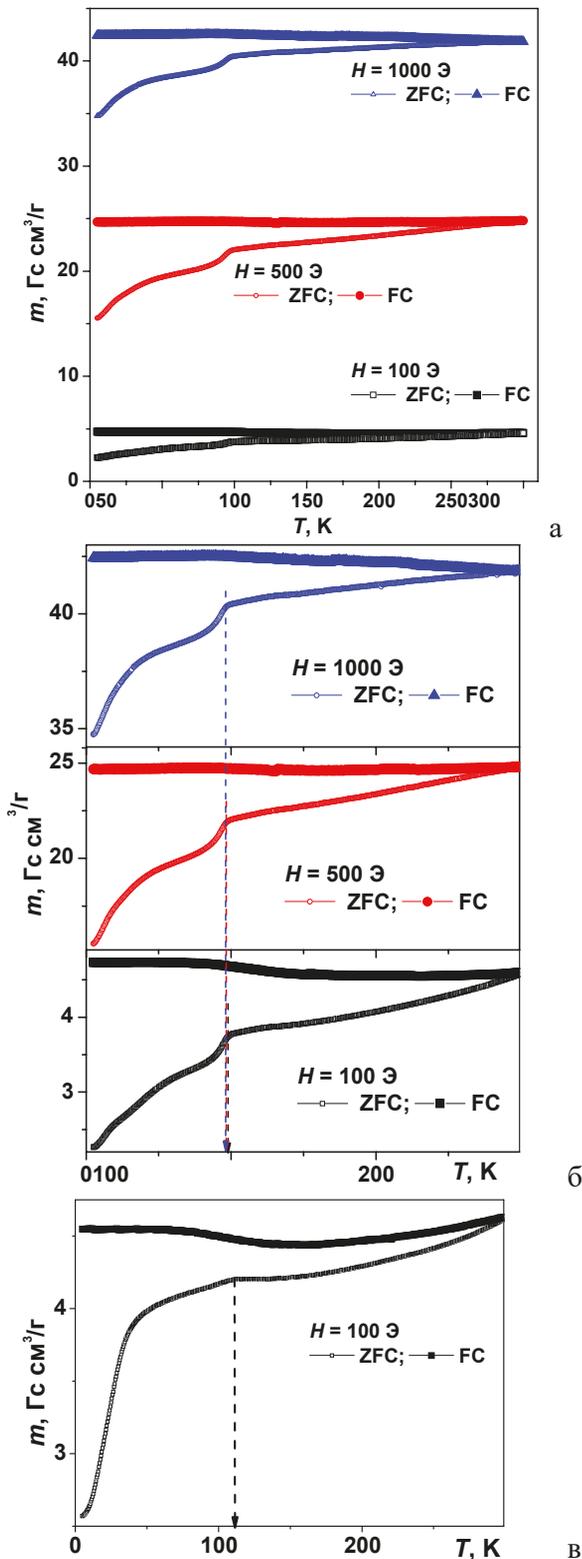


Рис. 4. Термомагнитные кривые ZFC–FC для ЭВП МНЧ в исходном состоянии, измеренные при разных величинах внешнего магнитного поля (а, б). Стрелками показана область перехода Вервея (б). Для сравнения приведена кривая ZFC–FC при $H = 100$ Э для образца АА коммерческого магнетита; стрелкой показана область перехода Вервея (в).

Вервея в наноразмерном магнетите, где данный переход наблюдается лишь в структурно совершенных наночастицах, размер которых превышает примерно 25 нм [18]. Последнее значение существенно зависит от метода синтеза и структурного совершенства материала.

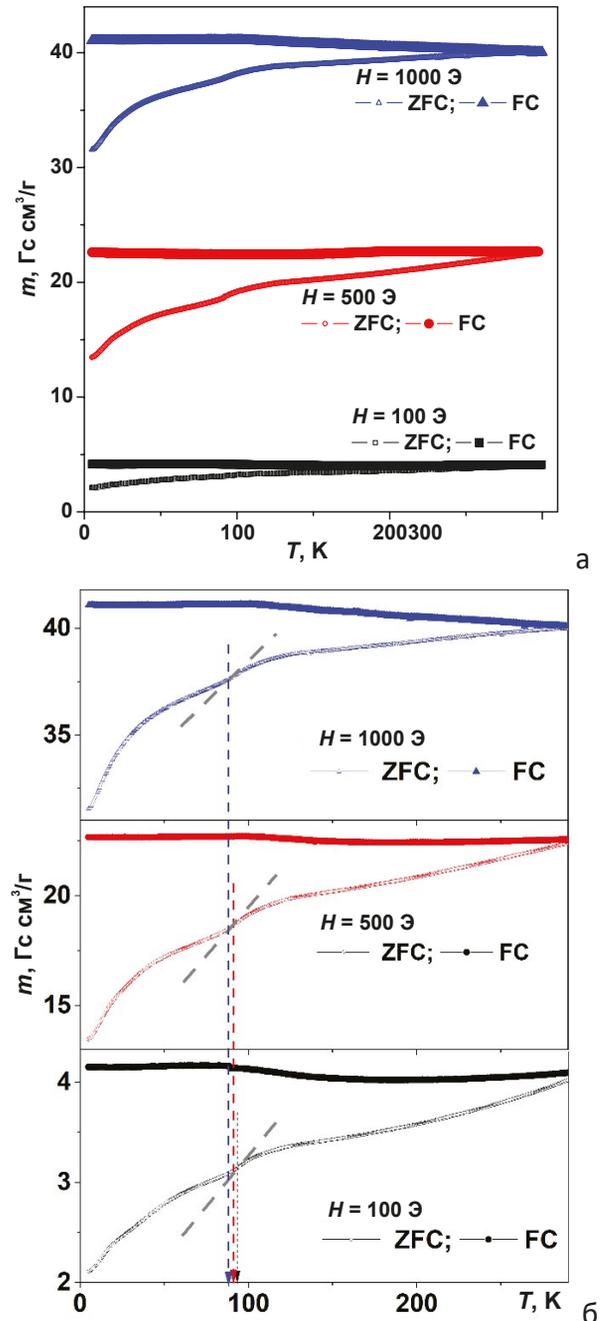


Рис. 5. Термомагнитные кривые ZFC–FC для ЭВП МНЧ h1, измеренные при разных величинах внешнего магнитного поля (а, б). Стрелками показана область перехода Вервея (б). Серые штриховые линии обозначают точку наибольшего наклона на кривой ZFC.

Ферримагнитные оксиды железа, такие как магнетит и маггемит, являются наиболее биосовместимыми из широко доступных наноматериалов, синтезируемых в виде магнитных наночастиц [2, 3, 6]. При этом в биоприложениях наночастицы используют либо в форме стабилизированных водных суспензий [10], либо в фор-

ме феррогелей [4], имитирующих ткани живой системы. При этом синтезу феррогеля предшествует синтез стабилизированной суспензии на основе наночастиц наполнителя. Какой бы ни была стабилизация суспензии (стерической или электростатической), хорошо известно, что получение стабилизированной суспензии – это достаточно сложная задача для случая магнитных наночастиц, особенно для МНЧ с достаточно большим удельным магнитным моментом, наиболее востребованных в магнитном детектировании и тераностике [1, 4, 6]. Дополнительная механоактивация может способствовать улучшению параметров стабильности магнитных суспензий. Полученная большая партия ЭВП МНЧ – перспективный объект для дальнейшего получения водных стабилизированных суспензий для биоприложений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты исследований структуры и магнитных свойств большой партии магнитных наночастиц оксидов железа, полученных методом электрического взрыва проволоки, в исходном состоянии и после размола в шаровой мельнице в течение 1 и 7 ч.

Предполагается, что механическое воздействие при сохранении среднего размера партии и ее фазового состава, при определенных условиях приводит к увеличению уровня внутренних напряжений и созданию материала, который может быть перспективен для биоприложений.

Переход Вервея, наблюдаемый в исследуемых наночастицах, и его трансформация в зависимости от особенностей механической обработки предоставляет дополнительную возможность лучшего понимания физических свойств ЭВП ансамблей наночастиц в различных состояниях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00025, <https://rscf.ru/project/23-29-00025/>, ФГАОУ ВО “УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”, Свердловская обл.

Авторы благодарны И.В. Бекетову, А.П. Сафронову и С.В. Андрееву за сотрудничество.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов Г.И., Бачина О.И., Завьялова М.М., Равочкин С.И. Магнитные свойства наночастиц $3d$ -металлов // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 8. С. 101–106.

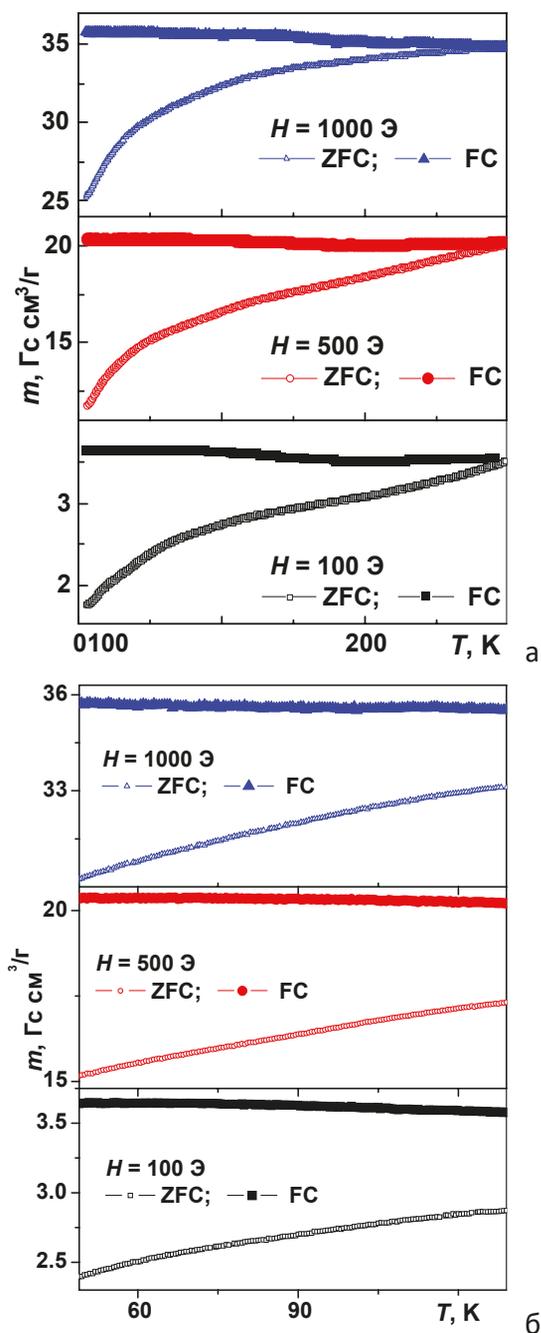


Рис. 6. Термомагнитные кривые ZFC–FC для ЭВП МНЧ $h7$, измеренные при разных величинах внешнего магнитного поля (а). Те же кривые показаны в узком интервале температур, где ранее (рис. 4, 5) наблюдали переход Вервея (б).

2. Pankhurst Q.A., Connolly A.J., Jones S.K., Dobson J. Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine // *J. Phys. D.* 2003. V. 36. P. R167–R181.
3. Бляхман Ф.А., Макарова Э.Б., Шабанов П.А., Фадеев Ф.А., Шкляр Т.Ф., Сафронов А.П., Комогорцев С.В., Курляндская Г.В. Магнитные наночастицы как фактор, определяющий биосовместимость феррогелей // *ФММ.* 2020. Т. 121. Вып. 4. С. 339–345.
4. Buznikov N.A., Safronov A.P., Orue I., Golubeva E.V., Lepalovskij V.N., Svalov A.V., Chlenova A.A., Kurlyandskaya G.V. Modelling of magnetoimpedance response of thin film sensitive element in the presence of ferrogel: Next step toward development of biosensor for in-tissue embedded magnetic nanoparticles detection // *Biosens. Bioelectron.* 2018. V. 117. P. 366–372.
5. Grossman J.H., McNeil S.E. Nanotechnology in cancer medicine // *Phys. Today.* 2012. V. 65. P. 38–42.
6. Khawja Ansari S.A.M., Ficiara E., Ruffinatti F.A., Stura I., Argenziano M., Abollino O., Cavalli R., Guiot C., D'Agata F. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and functionalization for biomedical applications in the central nervous system // *Mater.* 2019. V. 12. P. 465.
7. Sedoi V.S., Ivanov Y.F. Particles and crystallites under electrical explosion of wires // *Nanotechnology.* 2008. V. 19. P. 145710.
8. Kurlyandskaya G.V., Bhagat S.M., Safronov A.P., Beketov I.V., Larranaga A. Spherical magnetic nanoparticles fabricated by electric explosion of wire // *AIP Adv.* 2011. V. 1. P. 042122.
9. Safronov A.P., Samatov O.M., Tyukova I.S., Mikhnevich E.A., Beketov I.V. Heating of polyacrylamide ferrogel by alternating magnetic field // *J. Magn. Magn. Mat.* 2016. V. 415. P. 24–29.
10. Beketov I.V., Safronov A.P., Medvedev A.I., Alonso J., Kurlyandskaya G.V., Bhagat S.M. Iron oxide nanoparticles fabricated by electric explosion of wire: Focus on magnetic nanofluids // *AIP Adv.* 2012. V. 2. P. 022154.
11. Alcalá M.D., Criado J.M., Real C., Grygar T., Nejezchleva M., Subrt J., Petrovsky E. Synthesis of nanocrystalline magnetite by mechanical alloying of iron and hematite // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 2365–2370.
12. Rawers J.C., Govier D., Cook D. Microstructure development and stability of iron powder mechanically alloyed in a nitrogen atmosphere // *J. Mater. Synth. Proces.* 1995. V. 3. P. 263–272.
13. Аплеснин С.С., Баранов Г.И. Орбитальное упорядочение в магнетике выше температуры Вервея, индуцируемое давлением // *ФТТ.* 2007. Т. 49. Вып. 10. С. 1858–1861.
14. Verwey E.J.W., Haayman P.W. Electronic conductivity and transition point of magnetite (Fe_3O_4) // *Physica.* 1941. V. 8. P. 979–987.
15. Zuo J.M., Spence J.C.H., Petuskey W. Charge ordering in magnetite at low temperatures // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. P. 8451–8464.
16. Мельников Г.Ю., Лепаловский В.Н., Сафронов А.П., Бекетов И.В., Багазеев А.В., Незнахин Д.С., Курляндская Г.В. Магнитные композиты на основе эпоксидной смолы с магнитными микро- и наночастицами оксида железа: фокус на магнитное детектирование // *ФТТ.* 2023. Т. 65. Вып. 7. С. 1100–1108.
17. Vives S., Gaffet E., Meunier C. X-ray diffraction line profile analysis of iron ball milled powders // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. V. 366. P. 229–238.
18. Bohra M., Agarwa N., Singh V. A short review on Verwey transition in nanostructured Fe_3O_4 // *J. Nanomater.* 2019. V. 19. Article ID 8457383. 18 p.

Structure and Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles Subjected to Mechanical Treatment

**G. V. Kurlyandskaya^{1,*}, E. A. Burban¹, D. S. Neznakhin¹, A. A. Yushkov¹, A. Larrañaga²,
G. Yu. Melnikov¹, A. V. Svalov¹**

¹Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia

²Universidad del País Vasco UPV/EHU, Sarriena s/n, Leioa, 48940 Spain

*e-mail: galinakurlyandskaya@urfu.ru

Iron oxide nanoparticles have been fabricated using the electric wire explosion (EWE) technique. The structure and magnetic properties of the nanoparticles have been analyzed before and after mechanical grinding in a ball mill for different time periods, focusing on potential bioapplications. The phase composition of the nanoparticles (70% Fe_3O_4 , 30% Fe_2O_3) has remained unchanged despite the mechanical effects. The average nanoparticle size has not been affected either. The observation of the Verwey transition in the studied nanoparticles, along with the structural data, provides a better understanding of the physical properties of EWE ensembles of nanoparticles in different states. The analysis of the structure and magnetic properties reveals the development of a material with a high level of internal stress. This finding may be of interest for bioapplications due to its potential impact on the material performance.

Keywords: magnetic nanoparticles, electric wire explosion, ball mill, magnetite, magnetic properties, Verwey transition, bioapplications

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 537.622

МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ И МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА ФАЗ ЛАВЕСА Tb(Co,In)₂

© 2024 г. Д. А. Морозов^{a,*}, Г. А. Политова^{a,b}, М. А. Ганин^a, М. Е. Политов^c,
А. Б. Михайлова^a, А. В. Филимонов^b

^a Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Ленинский просп., д. 49, Москва,
119334 Россия

^b Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ул. Политехническая, д. 29,
Санкт-Петербург, 195251 Россия

^c Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский
университет), ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1, Москва, 105005 Россия

* e-mail: morozoww96@mail.ru

Поступила в редакцию 17.11.2023 г.

После доработки 26.01.2024 г.

Принята к публикации 02.02.2024 г.

Впервые получены многокомпонентные поликристаллические твердые растворы TbInCo_{2-x} ($x = 0 - 0.2$) и изучены их кристаллическая структура, магнитные, магнитокалорические и магнито-стрикционные свойства. Рентгенограммы, полученные при комнатной температуре, демонстрируют преимущественное наличие кубической фазы Лавеса C15 во всех исследуемых образцах. Обнаружено, что при увеличении содержания индия до $x = 0.1$ параметр решетки увеличивается, а при дальнейшем увеличении до $x = 0.2$ – уменьшается. Температура Кюри T_C при этом монотонно возрастает до 245 К. Изотермическое изменение энтропии ΔS_{mag} рассчитано в соответствии с магнитными измерениями с использованием термодинамического соотношения Максвелла. При изменении внешнего магнитного поля от 0 до 1.8 Тл максимальное изменение энтропии монотонно уменьшается и для состава $x = 0.2$ составляет 1.8 Дж/(кг·К). Обнаружен рост величины объемной магнито-стрикции по мере увеличения содержания индия до $x = 0.05$. При дальнейшем увеличении концентрации индия пиковые значения снижаются и смещаются в область более высоких температур.

Ключевые слова: редкоземельные интерметаллиды, фаза Лавеса, магнитные свойства, магнито-стрикция, магнитокалорический эффект

DOI: 10.31857/S0015323024040081, EDN: WQRADN

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллиды RCo₂ (R – редкоземельный металл) кристаллизуются в кубическую структуру типа MgCu₂ (структура типа фаз Лавеса (C15), пространственная группа Fd3m), в которой атомы R образуют решетку типа алмаз, а оставшееся пространство внутри ячейки занято правильными тетраэдрами, состоящими из атомов Co [1]. Такие соединения с тяжелыми редкоземельными элементами являются коллинеарными ферримагнетиками и имеют две магнитные подсистемы. Одну из подсистем образуют локализованные R-моменты, а другую – моменты коллективизированных 3d-электронов кобальта, гибридованных с редкоземельными 5d-электронами. Обмен между d-электронами недостаточен для спонтанного расщепления зон, поэтому соединения с немагнитными ред-

коземельными элементами (YCo₂, LuCo₂) являются обменно-усиленными парамагнетиками, а намагниченность d-электронной подсистемы в соединениях с магнитными редкоземельными элементами обусловлена 4f–3d-обменным взаимодействием, наиболее сильным в GdCo₂ [2]. Соединения RCo₂ проявляют метамагнитные свойства, которые играют решающую роль в определении типа фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние (при температуре Кюри). Так температуры Кюри соединений варьируются от 33.6 К (для ErCo₂ – переход первого рода) до 398 К (для GdCo₂ – переход второго рода). Также в этих соединениях может возникнуть фазовый переход, индуцированный внешним магнитным полем. Отметим, что нестехиометрические составы, например, TbCo₂Mn_x ($0 \leq x \leq 0.6$) с кубической структурой типа MgCu₂, несмотря на отклонение соотношения

Tb к 3d-металлу от стехиометрии, обладают большой объемной и анизотропной магнитострикцией в широком диапазоне температур [3].

Перечисленные особенности оказывают большое влияние на структурные, магнитные, тепловые и транспортные свойства, что позволяет рассматривать эти соединения как перспективные материалы для приборостроения.

Магнитные соединения $R\text{Co}_2$ часто проявляют интересные магнитные свойства вблизи температуры Кюри, такие как гигантский магнитокалорический эффект (МКЭ) [1–22], гигантский магнитообъемный эффект [5, 23, 24], метамгнитный переход системы коллективизированных электронов [13, 18, 25]. Основываясь на подобных уникальных свойствах, можно создавать нестандартные инструменты для реализации специальных функций. Одним из примеров является технология магнитного охлаждения, которая, в зависимости от интенсивности МКЭ, отличается высокой энергоэффективностью и экологичностью. На первый план выходит задача поиска материалов с большими МКЭ в малых полях, которые были бы созданы из нетоксичных элементов и являлись бы эффективными теплоносителями, работающими на высоких частотах [26, 27].

Эти явления в области магнитного фазового перехода часто проявляются совместно, демонстрируя связь между магнитными, структурными и электронными особенностями материала. Эта связь позволяет управлять свойствами материалов различными способами, такими как изменение температуры, магнитного поля, давления внешней среды и изменения химического состава. Осуществляя частичные замещения как в R-подрешетке, так и в подрешетке кобальта, можно варьировать температуру Кюри и величину наблюдаемых в ее области эффектов [28, 29]. Известно, что частичная замена Co на p-элементы, такие как Al или Ga, приводит к увеличению параметра решетки, увеличению температуры Кюри и может привести к росту адиабатического изменения температуры и магнитной части энтропии при изменении воздействующего магнитного поля, характеризующих МКЭ [24, 28]. В данной работе предлагается изучить структуру и магнитные свойства ранее не изученной системы замещенных соединений $\text{TbIn}_x\text{Co}_{2-x}$, где в качестве замещающего p-элемента выступают атомы индия с незаполненной 5p-электронной оболочкой.

ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические образцы твердых растворов $\text{TbIn}_x\text{Co}_{2-x}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) бы-

ли получены методом дуговой плавки в медном водоохлаждаемом тигле в атмосфере защитного газа аргона высокой чистоты. Высокочистые металлы (Co 99.99%, редкоземельные металлы Tb и In 99.9%) были подобраны в стехиометрических соотношениях. Выплавку производили трехкратно для обеспечения достаточной однородности. Полученные отливки были завернуты в танталовую фольгу, запечатаны в вакуумированные кварцевые ампулы и отожжены при температуре 850°C в течение 40 ч.

Рентгеновские спектры порошкообразных образцов получены в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре на дифрактометре Ultima IV (Rigaku, Япония). Рентгеноструктурный и фазовый анализ полученных образцов проведен с использованием пакета программ PDXL, интегрированного с международной базой данных ICDD, а также с использованием пакета программ MAUD по методу Ритвельда.

Намагниченность образцов измерена с помощью индукционного магнитометра (измерительная вставка для установки MagEq MMS 901, AMT&C, Москва, Россия) в магнитных полях до 1.8 Тл в диапазоне температур 90–350 К. Рассчитана удельная намагниченность полученных составов.

Для оценки магнитокалорического эффекта косвенным методом рассчитаны изменения магнитной части энтропии путем интегрирования полевых зависимостей намагниченности в соответствии с соотношением Максвелла.

Продольная и поперечная магнитострикция измерены тензометрическим методом в температурном диапазоне 80–320 К в магнитных полях до 1.2 Тл. Измерения проводили с помощью тензорезисторов с коэффициентом чувствительности 2.15 и сопротивлением 120 Ом. При измерениях использована компенсационная схема, при которой один тензорезистор приклеивали клеем БФ-2 к поверхности образца, второй – к кварцевой пластине. Выходной сигнал тензорезисторов поступал на мостовую схему и регистрировался оборудованием установки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура. Для определения типа структуры твердых растворов $\text{TbIn}_x\text{Co}_{2-x}$ и оценки изменения параметров решетки с увеличением содержания индия был использован метод рентгеновской дифракции.

На рис. 1 показаны дифрактограммы образцов, отмечены угловые положения рефлексов, соответствующие структуре типа C15. Как вид-

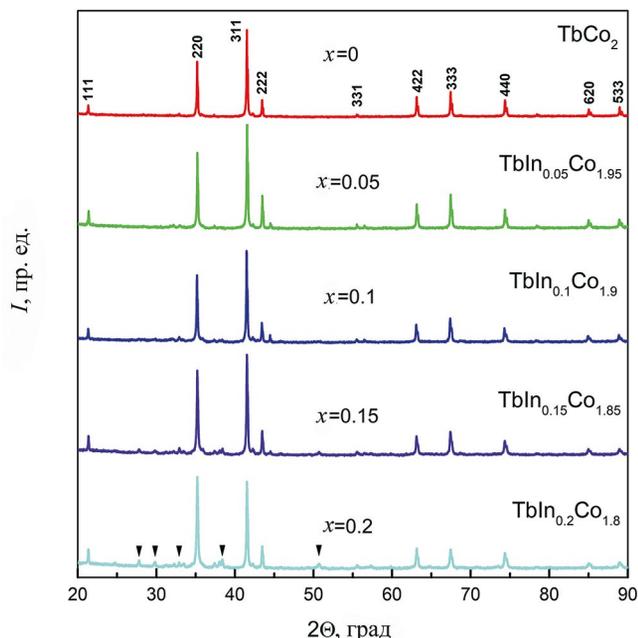


Рис. 1. Дифракционные спектры при комнатной температуре для $TbIn_xCo_{2-x}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$). Цифрами обозначены рефлекссы, соответствующие кубической структуре С15.

но из рисунка, основные рефлекссы полученного спектра соответствуют ожидаемым для структуры типа С15 (пространственная группа $Fd\bar{3}m$). С увеличением содержания индия появляются новые рефлекссы, наиболее заметные для образцов с $x = 0.15$ и $x = 0.2$, свидетельствующие о появлении фазы $Tb_{11}Co_4In_9$, содержание которой в сплаве $TbIn_{0.2}Co_{1.8}$ достигает 20 % (отмечены на дифрактограмме для $x = 0.2$).

Сплавы $Tb_{11}Co_4In_9$ с орторомбической решеткой (структура типа $Nd_{11}Pd_4In_9$, пространственная группа $Cm\bar{m}$) изучают недавно, как показано в работе [11], температура их магнитного упорядочения составляет около 100 К.

Следовательно, эта фаза не оказывает существенного влияния на магнитные свойства изучаемых нами соединений в области более высоких температур. Таким образом, установлено,

что во всех исследованных твердых растворах $TbIn_xCo_{2-x}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) присутствует кубическая фаза Лавеса С15 типа $MgCu_2$ в качестве основной фазы.

Параметры решетки изученных соединений приведены в табл. 1. С увеличением содержания индия до $x = 0.1$ параметр решетки основной фазы сначала увеличивается. Это связано с тем, что кобальт замещается индием, имеющим больший атомный радиус.

При дальнейшем увеличении содержания индия параметр решетки начинает уменьшаться, что, предположительно, связано с замещением индием не только кобальта, но и тербия, который имеет еще больший, чем у индия, атомный радиус.

Магнитные свойства. Намагниченность соединений измерена в интервале температур от 90 до 350 К. Данные по намагничиванию в магнитном поле 1.8 Тл приведены в табл. 1. На рис. 2а показаны петли гистерезиса соединений при 90 К. Кривые намагничивания соединений не выходят на насыщение в заданных условиях. С увеличением содержания индия удельная намагниченность образцов уменьшается. Петли гистерезиса незначительно расширяются (вставка на рис. 2а), что, по-видимому, вызвано наличием второй фазы.

Температуру Кюри T_C соединений определяли как по пику температурной зависимости dM/dT , так и термодинамическим методом Белова–Арротта. На примере $TbIn_{0.2}Co_{1.8}$ на рис. 2б показаны изотермы намагниченности, температурные зависимости удельной намагниченности (рис. 3а) и кривые Белова–Арротта (рис. 3б). Значения температуры Кюри для приведенного твердого раствора хорошо согласуются между собой ($T_C = 247$ К методом Белова–Арротта и $T_C = 245$ К, соответствующее пику температурной зависимости удельной намагниченности).

Магнитокалорический эффект. Наиболее распространенным подходом к косвенному измерению МКЭ является использование изотерм удельной намагниченности, измеренных вблизи перехода [1].

Таблица 1. Структурные и магнитные свойства соединений $TbIn_xCo_{2-x}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)

Соединение	a , нм	V , нм ³	T_C , К	M , А·м ² /кг при 1.8 Тл, 90 К	$-\Delta S_{\text{mag max}}$, Дж/Кг·К при 1.8 Тл
$TbCo_2$	0.7208	374.65	231	86.7	2.9
$TbIn_{0.05}Co_{1.95}$	0.7215	375.59	234	80.4	2.7
$TbIn_{0.1}Co_{1.9}$	0.7216	375.74	238	78.0	2.4
$TbIn_{0.15}Co_{1.85}$	0.7214	375.43	240	75.9	2.15
$TbIn_{0.2}Co_{1.8}$	0.7212	375.12	245	65.7	1.8

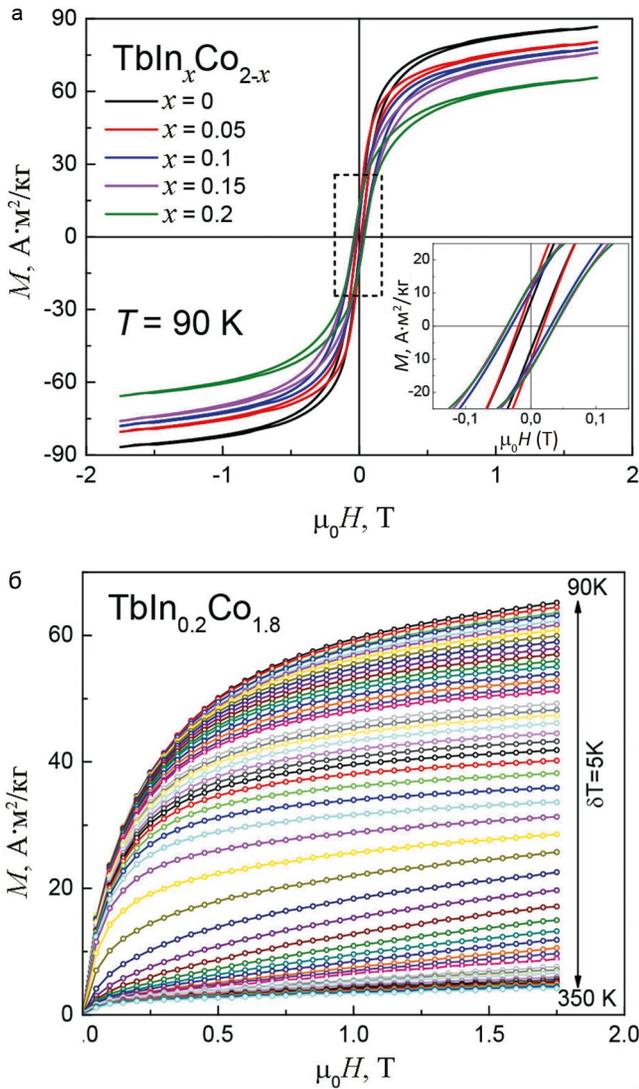


Рис. 2. Петли гистерезиса удельной намагниченности для $TbIn_xCo_{2-x}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$), вставка: увеличенный фрагмент (а), и изотермы удельной намагниченности $TbIn_{0.2}Co_{1.8}$, измеренные при различных температурах (б).

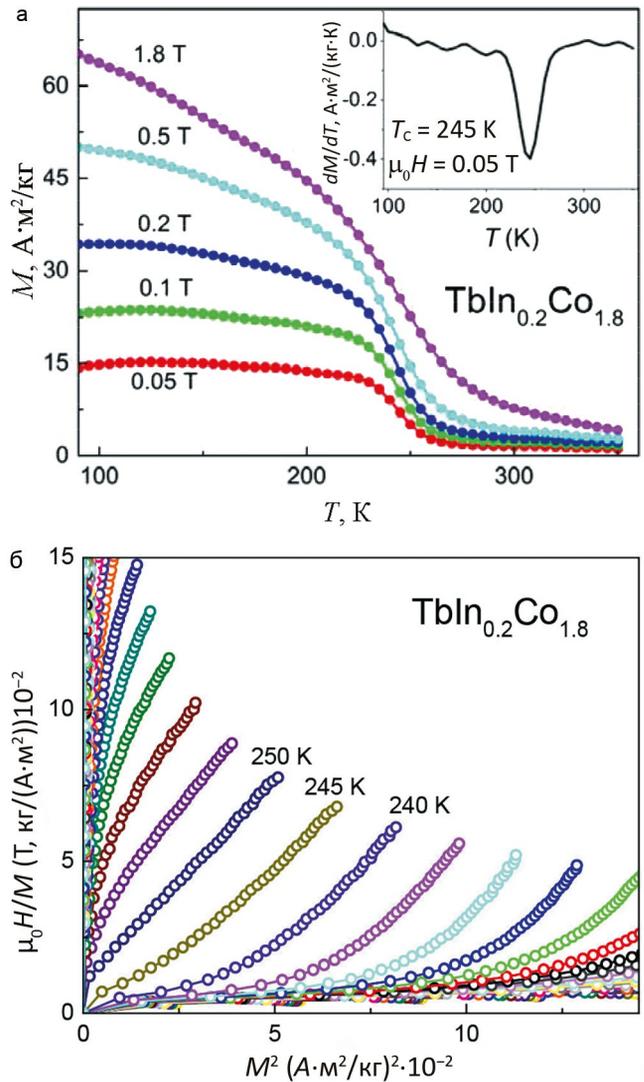


Рис. 3. Температурные зависимости намагничивания, вставка: температурная зависимость производной удельной намагниченности по температуре при $\mu_0 H = 0.05$ Тл (а) и кривые Белова–Аррота для твердого раствора $TbIn_{0.2}Co_{1.8}$ (б).

На рис. 4а представлена температурная зависимость магнитокалорического эффекта – изменение магнитной части энтропии ($-\Delta S$) для $TbIn_{0.2}Co_{1.8}$ при изменении внешнего магнитного поля от 0 до 1.8 Тл.

Расчеты выполняли с использованием соотношения Максвелла (1):

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

Как показано на рис. 4а, для состава $TbIn_{0.2}Co_{1.8}$ вблизи температуры упорядочения 245 К изменения магнитной части энтропии принимают максимальные значения и составляют $|\Delta S_{mag}| = 1.75$ Дж/кг·К. Размытый пик в области 160 К может быть вызван, по-види-

мому, наличием второй фазы. Гистерезис полевых зависимостей изменения магнитной части энтропии вблизи температуры Кюри отсутствует, ΔS_{mag} увеличивается практически линейно (вставка на рис. 4а). Для остальных исследованных составов температурные и полевые зависимости ΔS_{mag} имеют аналогичный вид.

На рис. 4б показана зависимость ΔS_{mag} от температуры для всех составов. Обнаружено, что в максимальном магнитном поле 1.8 Тл с ростом концентрации индия пиковые значения магнитной части энтропии уменьшаются, смещаясь в область более высоких температур, что согласуется с увеличением температуры Кюри. Максимальные значения изменения магнитной

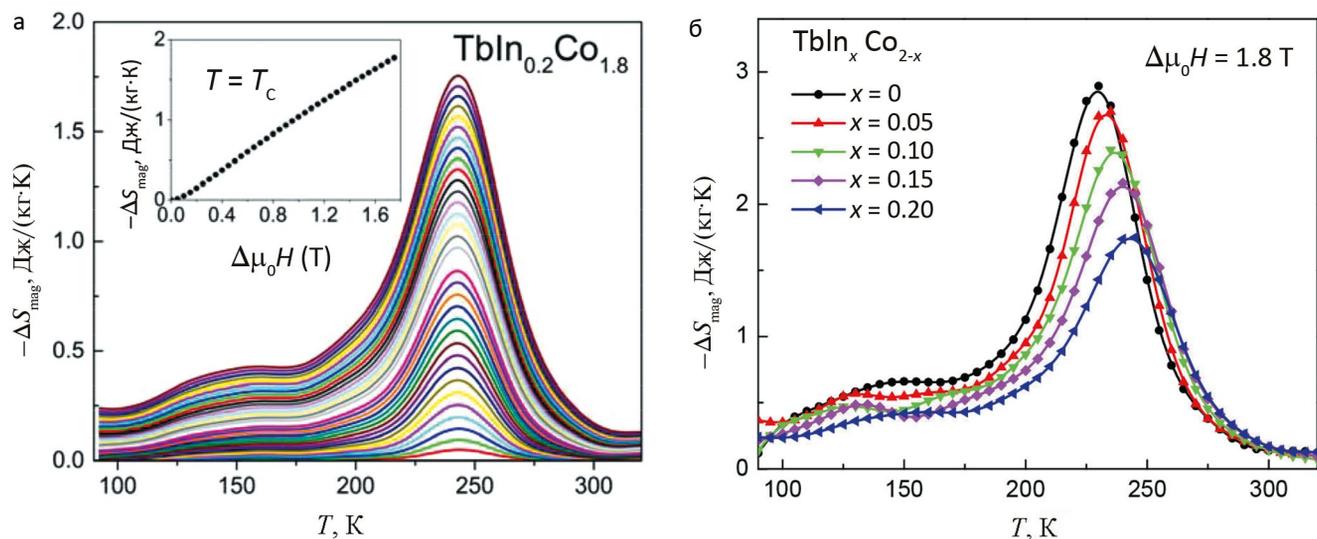


Рис. 4. Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии ΔS_{mag}^S для $\text{TbIn}_{0.2}\text{Co}_{1.8}$ вблизи температуры упорядочения, вставка: полевая зависимость $-\Delta S_{\text{mag}}$ (а), и составов $\text{TbIn}_x\text{Co}_{2-x}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) при максимальном изменении магнитного поля до 1.8 Тл (б).

части энтропии при изменении магнитного поля до 1.8 Тл представлены в табл. 1.

Магнитострикция. В работе тензометрическим методом исследована магнитострикция в диапазоне температур 80–350 К во внешних магнитных полях до 1.2 Тл. Магнитное поле было ориентировано как параллельно, так и перпендикулярно направлению тензометрического измерения, что позволило регистрировать как продольную, так и поперечную магнитострикцию соответственно.

Получены температурные и полевые зависимости продольной и поперечной магнитострикции твердых растворов $\text{TbIn}_x\text{Co}_{2-x}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$). На рис. 5 на примере состава $\text{TbIn}_{0.15}\text{Co}_{1.85}$ показаны температурные зависимости продольной (рис. 5а) и поперечной (рис. 5б)

магнитострикции при внешнем магнитном поле 0.15 Тл, 0.3 Тл, 0.5 Тл, 0.8 Тл и 1.2 Тл.

Видно, что значение продольной магнитострикции положительно, составляет $1770 \cdot 10^{-6}$ при 80 К во внешнем поле 1.2 Тл и уменьшается с ростом температуры. Поперечная магнитострикция отрицательна при низких температурах ($-500 \cdot 10^{-6}$ при 1.2 Тл), с ростом температуры уменьшается по абсолютному значению и меняет знак при $T_c = 240$ К, где наблюдается ее максимум.

На рис. 6 показаны полевые зависимости продольной и поперечной магнитострикции составов $\text{TbIn}_x\text{Co}_{2-x}$ при 100 К. Видно, что как у исходного состава TbCo_2 , так и у всех замещенных, продольная магнитострикция при низких температурах положительна, а поперечная – отри-

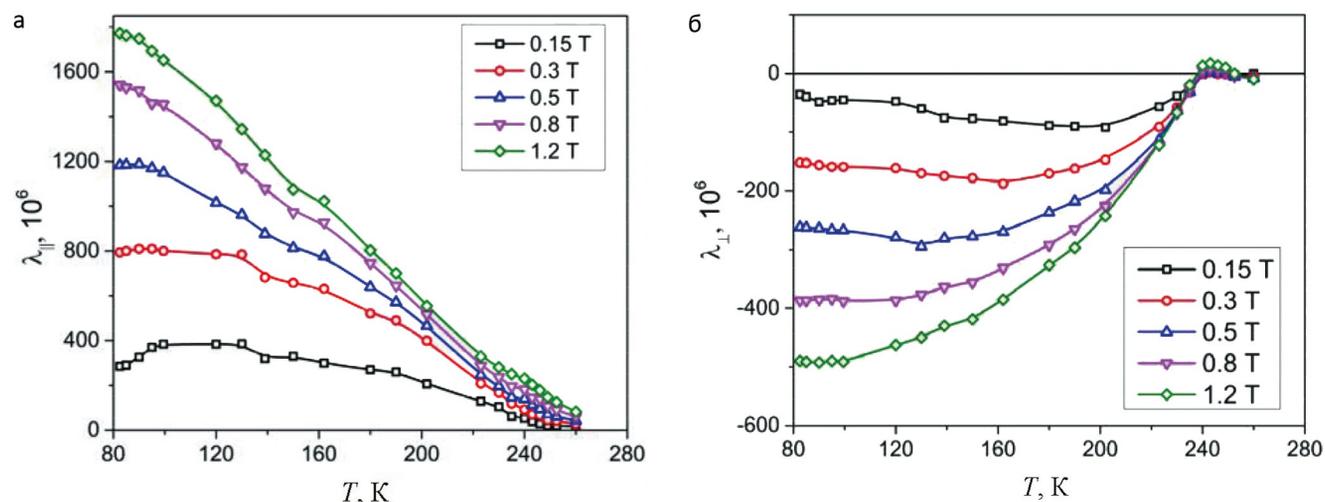


Рис. 5. Температурные зависимости продольной (а) и поперечной (б) магнитострикции сплава $\text{TbIn}_{0.15}\text{Co}_{1.85}$.

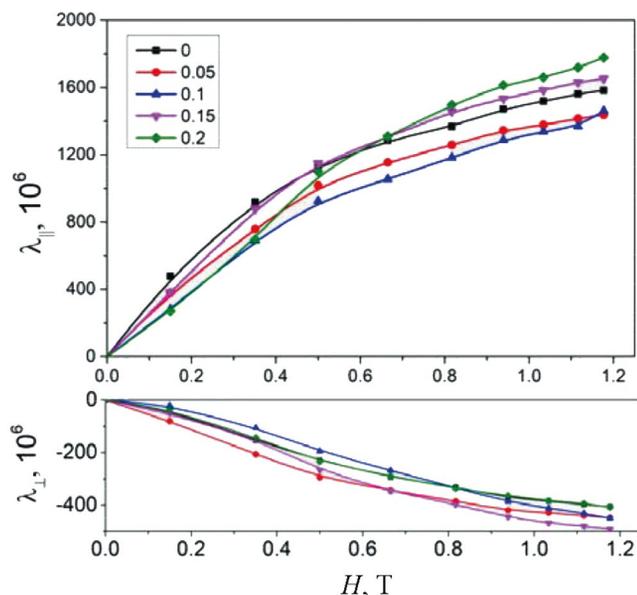


Рис. 6. Полевые зависимости продольной и поперечной магнитострикции составов $\text{TbIn}_x\text{Co}_{2-x}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) при 100 К.

цательна. В области низких температур частичное замещение кобальта индием незначительно влияет на магнитострикционные свойства, сохраняя их высокие значения. Однако заметим, что величины магнитного поля 1.2 Тл недостаточно для выхода кривых на насыщение.

Известно, что в составах RCO_2 в области температуры Кюри кроме МКЭ наблюдается и магнитообъемный эффект [30]. Для оценки объемного изменения образца под действием магнитного поля удобно воспользоваться таким понятием, как объемная магнитострикция.

Объемную магнитострикцию определяли по соотношению:

$$\lambda_{\omega} = \lambda_{||} + 2\lambda_{\perp}. \quad (2)$$

Полученные полевые зависимости объемной магнитострикции составов $\text{TbIn}_x\text{Co}_{2-x}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) при температуре Кюри приведены на рис. 7. Видно, что с ростом величины магнитного поля индуцированная полем объемная магнитострикция монотонно увеличивается для всех составов, не выходя на насыщение в поле 1.2 Тл.

Максимального значения в поле 1.2 Тл объемная магнитострикция достигает в составе с содержанием индия $x = 0.05$. С дальнейшим увеличением его содержания значения объемной магнитострикции снижаются.

На рис. 8 показаны температурные зависимости объемной магнитострикции в области температур Кюри для всех исследованных соединений. На этом рисунке также хорошо видно, что наибольшим значением объемной магнитострикции

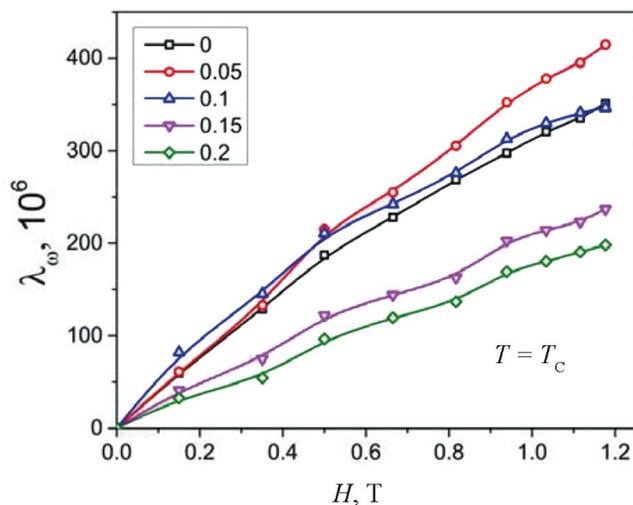


Рис. 7. Полевые зависимости объемной магнитострикции составов $\text{TbIn}_x\text{Co}_{2-x}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) при температуре Кюри.

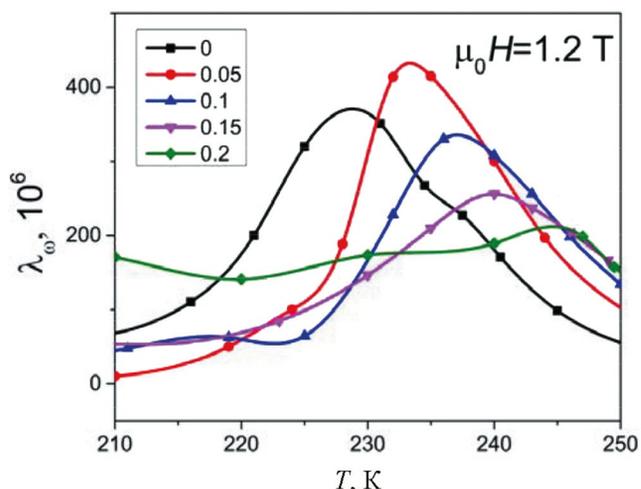


Рис. 8. Температурные зависимости объемной магнитострикции составов $\text{TbIn}_x\text{Co}_{2-x}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) вблизи температуры Кюри.

в максимальном магнитном поле 1.2 Тл в области температуры Кюри обладает состав $\text{TbIn}_{0.05}\text{Co}_{1.95}$.

Если сравнить рис. 4б и рис. 8, то хорошо заметна корреляция между магнитокалорическим и магнитообъемным эффектами в этих составах в области температуры Кюри, наблюдаемая ранее для других составов [18]. Однако, в отличие от МКЭ, изменение объемной магнитострикции при частичном замещении кобальта индием не монотонно.

ВЫВОДЫ

Впервые получены твердые растворы $\text{TbIn}_x\text{Co}_{2-x}$ ($x = 0, 0.5, 0.1, 0.15, 0.2$). Показано, что все составы в качестве основной фазы

имеют фазу Лавеса Cu_2 с кубической структурой MgCu_2 , однако с увеличением содержания индия возрастает количество побочной фазы $\text{Tb}_{11}\text{Co}_4\text{In}_9$, достигающей 20% для состава $x = 0.2$. Параметр решетки основной фазы изменяется немонотонно, демонстрируя максимум при $x = 0.1$, что связано с различием атомных радиусов кобальта, индия и тербия.

Исследованы магнитные, магнитокалорические и магнитоэлектрические свойства полученных составов. При увеличении содержания индия температура Кюри смещается в область более высоких температур (на 15 градусов при $x = 0.2$), при этом удельная намагниченность уменьшается.

В области температуры Кюри наблюдается магнитотепловой и магнитообъемный эффекты, ослабевающие с ростом содержания индия. Максимальные значения изменения магнитной части энтропии уменьшаются монотонно, от 2.9 до 1.8 Дж/Кг·К при 1.8 Тл. Объемная магнитоэлектрическая при T_C для состава $x = 0.05$ увеличивается до $420 \cdot 10^{-6}$, а затем монотонно уменьшается. В области низких температур частичное замещение кобальта индием на магнитоэлектрические свойства влияет незначительно, сохраняя высокие значения.

Работа выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований № 075-00320-24-00. Работа А.В. Филимонова выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований FSEG-2023-0016.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tishin A.M., Spichkin Y.I.* The magnetocaloric effect and its applications. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia. 2003. 480 p.
2. *Gratz E., Markosyan A.S.* Physical properties of RCO_2 Laves phases // *J. Phys. Condensed Matter*. 2001. V. 13. P. 385–413.
3. *Gerasimov E.G., Inishev A.A., Terentev P.B., Kazantsev V.A., Mushnikov N.V.* Magnetostriction and thermal expansion of nonstoichiometric TbCo_2Mn_x compounds // *J. Magn. Mater.* 2021. V. 523. P. 167628.
4. *Дубенко И.С., Звездин А.К., Лагутин А.С., Левитин Р.З., Маркосян А.С., Платонов В.В., Таценко О.М.* Исследование метамагнитных переходов в зонной d подсистеме интерметаллидов RCO_2 в сверхсильных магнитных полях до 300 Тл // *Письма в ЖЭТФ*. 1996. Т. 64. Вып. 3. С. 188–192.
5. *Cwik J., Kolchugina N., Nenkov K.* Effect of partial Ho-substitution on the magnetic and magnetocaloric properties of polycrystalline DyCo_2 -based solid solutions // *J. Alloys Compounds*. 2013. V. 560. P. 72–79. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.114>
6. *Александрян В.В., Белов К.П., Левитин Р.З., Маркосян А.С., Снегирев В.В.* Гигантское возрастание температуры Кюри редкоземельных интерметаллических соединений RCO_2 при малых замещениях магнитного кобальта немагнитным алюминием // *Письма ЖЭТФ*. 1984. Т. 40. С. 77.
7. *Nikitin S.A., Tskhadadze G.A., Ovchenkova I.A., Zhukova D.A., Ivanova T.I.* The Magnetic Phase Transitions and Magnetocaloric Effect in the $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ and $\text{Tb}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ Compounds // *Solid State Phenomena*. 2011. V. 168–169. P. 119–121. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.168-69.119>
8. *Ouyang Z.W., Rao G.H., Yang H.F., Liu W.F., Liu G.Y., Feng X.M., Liang J.K.* Structure and magnetic phase transition in $\text{R}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) compounds // *Physica B*. 2004. V. 344. P. 436.
9. *Baran S., Tyvanchuk Yu.B., Szytuła A.* Crystal structure and magnetic properties of $\text{R}_{11}\text{Co}_4\text{In}_9$ ($\text{R}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ and Er) compounds // *Intermetallics*. 2021. V. 130. P. 107065.
10. *Clark A.E.* Magnetostrictive RFe_2 intermetallic compounds // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. by K.A. Gschneidner Jr. and L. Eyring. Chapter 15. 1979. P. 231–258.
11. *Grössinger R., Sato Turtelli R., Mehmood N.* Materials with high magnetostriction // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2014. V. 60. P. 012002. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/60/1/012002>
12. *Belov K.P.* Magnetostriction Phenomena and Their Technical Application. Moscow: Nauka, 1987. 159 p. [in Russian].
13. *Ren W.J., Zhang Z.D.* Progress in bulk MgCu_2 -type rare-earth iron magnetostrictive compounds // *Chin. Phys. B*. 2013. V. 22 (7). P. 077507.
14. *Engdahl G.* Physics of Giant Magnetostriction, in *Electromagnetism // Handbook of Giant Magnetostrictive Materials*, Ed.: G. Engdahl, Academic Press, San Diego. Chapter 1. 2000. P. 1–125. ISBN 9780122386404. <https://doi.org/10.1016/B978-012238640-4/50017-6>
15. *Tereshina I.S., Politova G.A., Tereshina E.A., Burkhanov G.S., Chistyakov O.D., Nikitin S.A.* Magnetocaloric effect in $(\text{Tb}, \text{Dy}, \text{R})(\text{Co}, \text{Fe})_2$ ($\text{R} = \text{Ho}, \text{Er}$) multicomponent compounds // *J. Phys. Conf. Ser.* 2011. V. 266. P. 012077. 2nd International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA), Sendai, Japan, Jul 12–16, 2010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/266/1/012077>
16. *Chzhan V.B., Tereshina I.S., Karpenkov A.Y., Tereshina-Chitrova E.A.* Persistent values of magnetocaloric effect

- in the multicomponent Laves phase compounds with varied composition // *Acta Materialia*. 2018. V. 154. P. 303–310.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.05.053>
17. *Tereshina I., Politova G., Tereshina E., Nikitin S., Burkhanov G., Chistyakov O., Karpenkov A.* Magnetocaloric and magnetoelastic effects in $(\text{Tb}_{0.45}\text{Dy}_{0.55})_{1-x}\text{Er}_x\text{Co}_2$ multicomponent compounds // *J. Phys.: Conf. Series*, (ICM 2009). 2010. V. 200. P. 092012.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/200/9/092012>
 18. *Pecharsky V.K., Gschneidner K.A.* Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 86(1). P. 565–575.
<https://doi.org/10.1063/1.370767>
 19. *Игошев П.А.* Магнитокалорический эффект и фазовое расслоение: теория и перспективы // *Физика металлов и металловедение*. 2023. Т. 124. № 11. С. 1065–1073.
<https://doi.org/10.31857/S0015323023601058>. – EDN JTMSTQ
 20. *Соколовский В.В., Загребин М.А., Бучельников В.Д., Марченков В.В.* Современные магнитокалорические материалы: существующие проблемы и перспективы исследований // *ФММ*. 2023. Т. 124. № 11. С. 1019–1024.
<https://doi.org/10.31857/S0015323023601629>. – EDN HIMEEV
 21. *Politova G.A., Tereshina I.S., Karpenkov A.Yu., Chzhan V.B., Cwik J.* Magnetism, magnetocaloric and magnetostrictive effects in RCo_2 – type (R = Tb, Dy, Ho) laves phase compounds // *J. Magn. Magn. Mater.* Volume 591, 2024, 171700, ISSN 0304–8853.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171700>
 22. *Терешина И.С., Овченкова Ю.А., Политова Г.А., Панкратов Н.Ю.* Материалы на основе RCO_2 и RMnSi для твердотельного магнитного охлаждения // *Изв. РАН. Сер. физическая*. 2023. Т. 87. № 3. С. 353–358.
<https://doi.org/10.31857/S0367676522700624>, EDN: HFYNVW
 23. *Tereshina I., Cwik J., Tereshina E., Politova G., Burkhanov G., Chzhan V., Ilyushin A., Miller M., Zaleski A., Nenkov K., Schultz L.* Multifunctional phenomena in rare-earth intermetallic compounds with a Laves phase structure: Giant magnetostriction and magnetocaloric effect // *IEEE Trans. Mag.* 2014. V. 50 (11). P. 2504604, IEEE International Magnetism Conference (Intermag), Dresden, Germany, May 04–08, 2014.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2014.2324636>
 24. *Politova G.A., Tereshina I.S., Cwik J.* Multifunctional phenomena in Tb–Dy–Gd(Ho)–Co(Al) compounds with a Laves phase structure: Magnetostriction and magnetocaloric effect // *J. Alloys Comp.* 2020. V. 843. P. 155887.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155887>
 25. *Tereshina I., Politova G., Tereshina E., Cwik J., Nikitin S., Chistyakov O., Karpenkov A., Karpenkov D., Palewski T.* Magnetostriction in $(\text{Tb}_{0.45}\text{Dy}_{0.55})_{1-x}\text{Er}_x\text{Co}_2$ ($x = 0.1, 0.2$): high-field investigation // *J. Phys.: Conf. Series*. 2011. V. 303. P. 012024.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/303/1/012024>
 26. *Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д.* Обзор современных теоретических методов исследования магнитокалорических материалов // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 4. С. 344–402.
<https://doi.org/10.31857/S0015323022040118>. – EDN JSTDQR
 27. *Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д., Марченков В.В.* Магнитокалорический эффект в металлах и сплавах // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 4. С. 339–343.
<https://doi.org/10.31857/S0015323022040106>. EDN YAZZZB
 28. *Tereshina I.S., Chzhan V.B., Tereshina E.A., Khmelevskiy S., Burkhanov G.S., Ilyushin A.S., Paukov M.A., Havela L., Karpenkov A.Yu., Cwik J., Koshkid'ko Yu.S., Miller M., Nenkov K., Schultz L.* Magnetostructural phase transitions and magnetocaloric effect in Tb–Dy–Ho–Co–Al alloys with a Laves phase structure // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 120. P. 013901(10).
<https://doi.org/10.1063/1.4955047>
 29. *Панкратов Н.Ю., Терешина И.С., Никитин С.А.* Магнитокалорический эффект в редкоземельных магнетиках // *Физика металлов и металловедение*. 2023. Т. 124. № 11. С. 1093–1101.
<https://doi.org/10.31857/S0015323023601095>. EDN FUAHZZM
 30. *Chzhan V.B., Tereshina I.S., Karpenkov A.Y., Tereshina-Chitrova E.A.* Persistent values of magnetocaloric effect in the multicomponent Laves phase compounds with varied composition // *Acta Mater.* 2018. V. 154. P. 303–310.

Magnetocaloric and Magnetostrictive Properties of the Tb(Co,In)₂ Laves Phases

D. A. Morozov^{1,*}, G. A. Politova^{1,2}, M. A. Ganin¹, M. E. Politov³, A. B. Mikhailova¹,
A. V. Filimonov²

¹*Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, 119334 Russia*

²*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, 195251 Russia*

³*Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia*

**e-mail: morozoww96@mail.ru*

Multicomponent polycrystalline TbIn_xCo_{2-x} (with $x = 0-0.2$) solid solutions are prepared for the first time, and their crystal structure and magnetic, magnetocaloric, and magnetostrictive properties are studied. X-ray diffraction patterns taken at room temperature demonstrate mainly the presence of the cubic C15 Laves phase in all samples. As the indium content increases to $x = 0.1$, the lattice parameter is found to increase; the further increase in the indium content to $x = 0.2$ leads to a decrease in the lattice parameter. In this case, the Curie temperature TC monotonically increases to 245 K. The isothermal magnetic entropy change ΔS_{mag} is calculated in accordance with magnetic measurements using the thermodynamic Maxwell's relation. At a magnetic field change from 0 to 1.8 T, the maximum entropy change monotonically decreases and, for composition with $x = 0.2$, is 1.8 J/(kg·K). As the indium content increases to $x = 0.05$, the volume magnetostriction increases. The further increase in the indium concentration leads to the decrease in the peak values and their shift to high temperatures.

Keywords: rare-earth intermetallides, Laves phase, magnetic properties, magnetostriction, magnetocaloric effect

УДК 537.31

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ВИСМУТА НА СТРУКТУРУ,
ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И НАМАГНИЧЕННОСТЬ
ЛИТИЙ-ЦИНКОВОГО ФЕРРИТА© 2024 г. С. А. Николаева^а, Ю. С. Елькина^{а, *}, Е. Н. Лысенко^а, Е. В. Николаев^а,
В. А. Власов^а^а Национальный исследовательский Томский политехнический университет, просп. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

*e-mail: ysm7@tpu.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023 г.

После доработки 20.12.2023 г.

Принята к публикации 14.01.2024 г.

Исследованы структурные, электрические и магнитные свойства литий-цинкового феррита состава $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ с оксидом висмута в количестве 1 и 2 вес. %, изготовленного по керамической технологии. Показано, что добавление Bi_2O_3 перед спеканием образцов оказывает влияние на структурные, электрические и магнитные свойства феррита. Наблюдается значительное повышение плотности от 4.47 до 4.65 г/см³ и снижение пористости от 4.8 до 2.3% при увеличении концентрации оксида висмута до 2 вес. %. Образцы, содержащие Bi_2O_3 , обладают более высоким удельным электросопротивлением по сравнению с литий-цинковым ферритом без добавки. Удельная намагниченность насыщения с введением оксида висмута уменьшается от 70.55 до 54.76 Гс·см³/г. При этом температура Кюри изменяется незначительно. Установлено, что концентрация Bi_2O_3 в размере 1 вес. % приводит к оптимальному сочетанию макроскопических свойств феррита.

Ключевые слова: литий-цинковый феррит, добавка Bi_2O_3 , электросопротивление, намагниченность, температура Кюри

DOI: 10.31857/S0015323024040092, **EDN:** WQNAJL

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается рост интереса к ферритам со структурой шпинели различного состава, обусловленный их широким практическим применением и развитием технологий получения. Феррит $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$, исследуемый в данной статье, в большинстве случаев применяется в высокочастотных электронных устройствах, таких как радиопоглотители, циркуляторы, фазовращатели [1–5]. Применение данного магнитомягкого феррита обусловлено высокими значениями удельного электросопротивления, намагниченности насыщения, магнитной проницаемости и температуры Кюри [6–10].

Одним из самых распространенных способов получения таких ферритов является твердофазное спекание. Основным недостатком данной технологии является применение высоких температур, используемых для достижения высокой степени уплотнения ферритовых изделий. Использование температур выше 1150°C [11, 12], хоть и обеспечивает высокие значения плотно-

сти феррита, одновременно вызывает нарушения стехиометрии из-за улетучивания лития во время спекания [13]. Испарение Li может привести к увеличению тангенса угла диэлектрических потерь, снижению механической прочности, изменению электрических и магнитных свойств [14]. В связи с этим активно ведутся работы, направленные на снижение температуры спекания ферритов, содержащих легколетучие компоненты. Снижение температуры спекания можно добиться путем введения добавки Bi_2O_3 , которая способствует уплотнению ферритов за счет образования жидкой фазы в процессе спекания из-за ее относительно низкой температуры плавления (~820°C) [15]. Как показано в работах [16, 17], введение малых добавок Bi_2O_3 (до 2 вес. %) способствует повышению плотности и снижению пористости ферритов. Также известно, что вследствие модификации структуры может происходить изменение магнитных свойств многокомпонентной ферритовой керамики [18–21]. При этом исследований влияния оксида висмута на структурные, электрические

и магнитные свойства литий-цинкового феррита рассматриваемого состава весьма мало.

Таким образом, цель данной работы заключается в получении плотного феррита химического состава $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ (LiZn-феррит) за счет введения Bi_2O_3 в количестве 1 и 2 вес. % и исследовании его электрических и магнитных свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изготовление LiZn-феррита с добавкой Bi_2O_3 в количестве 1 и 2 вес. % проводили по керамической технологии. При получении феррита $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ использовали предварительно высушенные и взвешенные исходные компоненты: Fe_2O_3 (86.05 вес. %), Li_2CO_3 (6.64 вес. %), ZnO (7.31 вес. %). Данные оксиды были перемешаны в шаровой мельнице Retsch Emax с частотой вращения барабанов 1000 об/мин в течение 60 мин, а затем синтезированы в лабораторной печи 4 ч при температуре 900°C. Полученный синтезированный порошок разделили на три равные части. Порошок из первой партии был спечен без добавки (образец N1). Ко второй и третьей части порошка был добавлен Bi_2O_3 в количестве 1 и 2 вес. %, соответственно (образцы N2 и N3). Тщательное перемешивание Bi_2O_3 с ферритовым порошком осуществляли в шаровой мельнице с частотой вращения барабанов 300 об/мин в течение 60 мин. Затем порошок формовали в виде таблеток диаметром 9 мм и высотой ~2.5 мм на гидравлическом прессе ПГр-10 при постоянной нагрузке 1.3 тонны. Полученные прессовки спекали 2 ч при температуре 1100°C.

Фазовый состав полученных образцов был исследован рентгенофазовым методом на дифрактометре ARL X'TRA. В качестве источника рентгеновского излучения использована рентгеновская трубка с медным анодом. Измерения дифрактограмм осуществляли в диапазоне углов: $2\theta = 10^\circ - 140^\circ$ со скоростью сканирования $0.02^\circ/\text{с}$. Оценку микроструктуры спеченных ферритов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi TM-3000. Средний размер зерна определяли методом секущих прямых, плотность и пористость образцов – методом гидростатического

взвешивания. Измерение электросопротивления LiZn феррита выполнено двухзондовым методом сопротивления растекания [22]. Исследование характеристик удельной намагниченности насыщения проведено на автоматизированном комплексе магнитометр Н04. Максимальная величина внешнего импульсного магнитного поля, создаваемая магнитометром, составила 7.3 кЭ. Температура Кюри образцов определена методом термогравиметрического (ТГ) анализа на термическом анализаторе STA 449C Jupiter с приложением внешнего магнитного поля. Для этого на измерительную ячейку прибора закрепили постоянные магниты, которые создавали вблизи образцов магнитное поле ~5 Э. Измерения проводили на воздухе при нагреве образцов до температуры 800°C со скоростью 50°C/мин. В процессе нагрева была получена зависимость изменения веса образца от температуры (ТГ кривая). По данным ТГ измерений была рассчитана дифференциальная термогравиметрическая кривая (ДТГ), что позволило определить температуру Кюри образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Рентгенограммы образцов спеченного феррита $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ с разным содержанием Bi_2O_3 представлены на рис. 1. Структура шпинели является основной фазой для всех образцов независимо от концентрации добавки. У образца N3 в интервале $2\theta = 26^\circ - 28^\circ$ можно увидеть едва различимое увеличение фона, связанное с наличием аморфной фазы. Согласно [23, 24], в этом диапазоне углов могут наблюдаться максимально интенсивные отражения от Bi_2O_3 . Для всех исследуемых образцов были получены значения параметра решетки основной фазы (шпинели) и приведены в табл. 1.

СЭМ-изображения поверхности LiZn-феррита, спеченного с разным содержанием Bi_2O_3 , приведены на рис. 2. На снимках поверхности (N2 и N3) мы можем отчетливо видеть оксид висмута, который при спекании образует жидкую фазу и концентрируется на границах раздела зерен.

Как следует из представленных снимков, содержание вводимой добавки Bi_2O_3 влияет на ми-

Таблица 1. Структурные характеристики LiZn-феррита с разным содержанием добавки Bi_2O_3

Образец	a , Å	D , мкм	$\rho_{\text{гидр}}$, г/см ³	Q , %	$\rho_{\text{теор}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %
N1	8.360±0.002	2.38±0.24	4.47±0.13	4.80±0.14	4.89	91
N2	8.358±0.002	8.33±0.54	4.60±0.14	2.62±0.08	4.91	94
N3	8.360±0.002	9.74±1.13	4.65±0.14	2.28±0.08	4.93	94

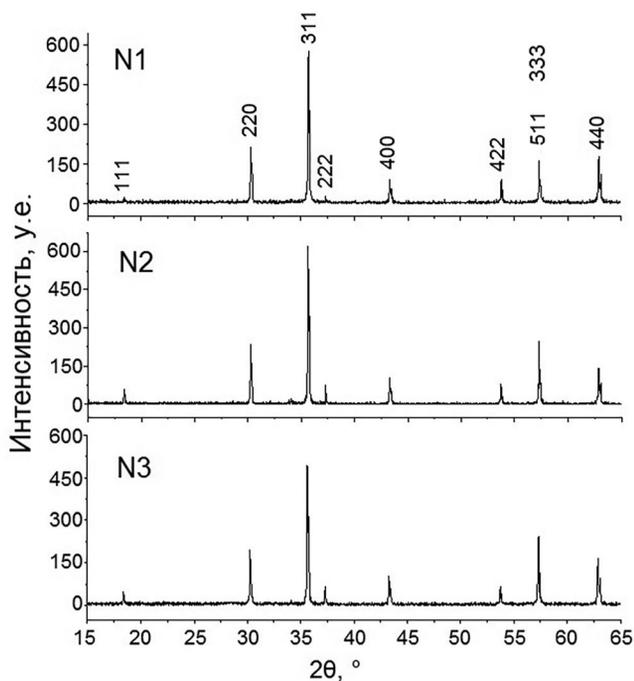


Рис. 1. Рентгенограммы LiZn-феррита с разным содержанием добавки Bi_2O_3 .

коструктуру конечных керамических изделий. Так, образец без добавки (N1) имеет большой разброс по размеру зерна и значительную межзеренную пористость. С введением Bi_2O_3 межзеренная пористость заметно снижается и наблюдается рост ферритового зерна. Установлено, что средний размер зерна (D) значительно увеличивается с введением Bi_2O_3 . Из табл. 1, видно, что с повышением содержания добавки происходит повышение плотности и снижение пористости образцов (Q), что согласуется с результатами, полученными с помощью электронной микроскопии, и литературными данными [17]. Так, в работе [17] показано, что плотность увеличивается, а пористость снижается при концентрации Bi_2O_3 2 вес. %, при дальнейшем повышении содержания добавки происходит ухудшения рассматриваемых свойств. В табл. 1 приведены значения относительной плотности ($\rho_{\text{отн}}$) с учетом расчета теоретической ($\rho_{\text{теор}}$) для каждого образца. Видно, что образцы, содержащие Bi_2O_3 (N2, N3) характеризуются более высокими значениями относительной плотности.

В настоящей работе были проведены исследования объемной проводимости LiZn феррита, с последующим вычислением удельного электросопротивления (ρ). Как видно из табл. 2, все исследуемые образцы обладают высоким значением ρ , которое свойственно литиевым ферритам. Значительное повышение сопротивления наблюдали у образца N2 с содержанием Bi_2O_3 1 вес. %.

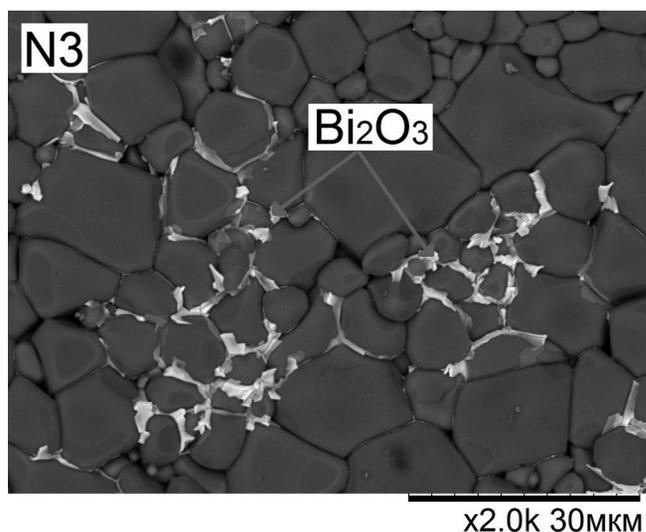
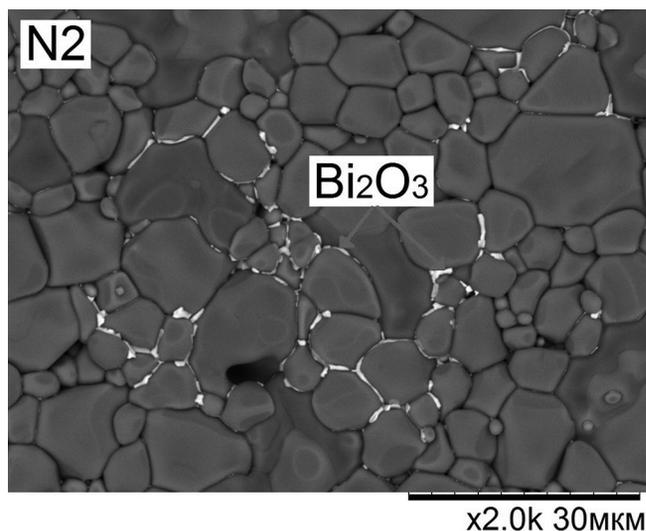
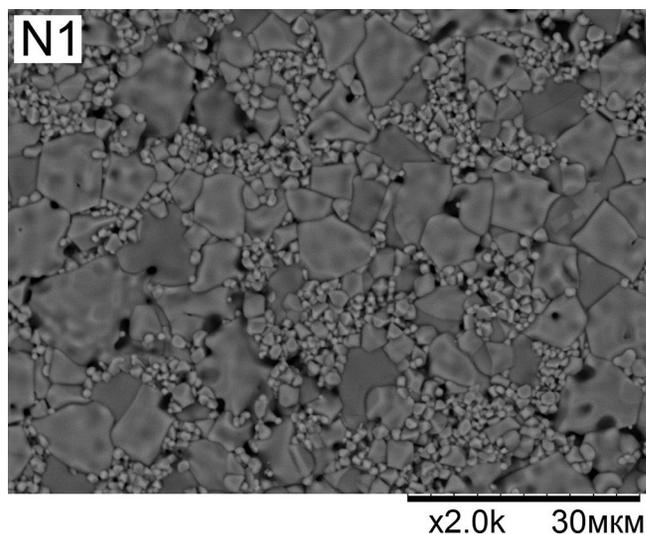
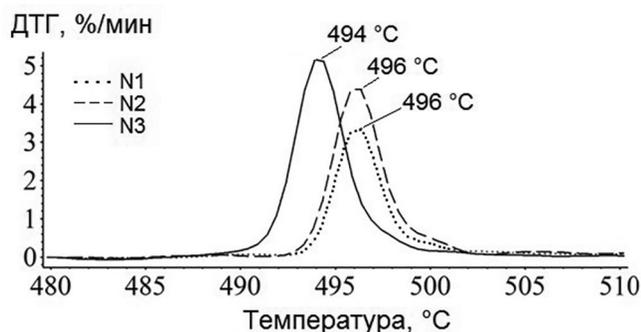


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности LiZn-феррита, спеченного с разным содержанием Bi_2O_3 .

Таблица 2. Электрические и магнитные свойства LiZn-феррита с разным содержанием добавки Bi_2O_3

Образец	ρ , Ом·см	σ_s , Гс·см ³ /Г	T_k , °C
N1	$(7.54 \pm 0.60) \cdot 10^7$	70.55 ± 3.53	496 ± 1
N2	$(3.70 \pm 0.30) \cdot 10^9$	64.48 ± 3.22	496 ± 1
N3	$(9.60 \pm 0.77) \cdot 10^8$	54.76 ± 2.74	494 ± 1

**Рис. 3.** ДТГ-кривые LiZn феррита с разным содержанием добавки Bi_2O_3 .

Исследования удельной намагниченности (σ_s) показали, что с повышением содержания оксида висмута в LiZn феррите происходит снижение данного параметра. Известно, что введение немагнитных добавок может стать причиной ухудшения общих магнитных свойств. Как показано в работах [25, 26], избыток немагнитного Bi_2O_3 приводит к снижению намагниченности насыщения, что объясняет результат, полученный в нашей работе. При этом содержание добавки в количестве 1 и 2 вес. % оказывает слабое влияние на температуру Кюри LiZn феррита.

ДТГ-кривые образцов N1-N3 представлены на рис. 3. Данные были получены в процессе нагрева ферритов в магнитном поле. На ДТГ-кривой образца N1 наблюдается пик в области температуры $\sim 496^\circ\text{C}$. Полученное значение близко к температуре Кюри для феррита данного состава [27, 28]. Как видно из рис. 3, введение 2 вес. % Bi_2O_3 приводит к снижению температуры Кюри лишь на 2°C , что свидетельствует о незначительном влиянии добавки на магнитный фазовый переход в LiZn феррите.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование структурных, электрических и магнитных характеристик показало, что повышение концентрации оксида висмута приводит к росту ферритового зерна, а также к повышению плотности и снижению пористости образцов. Однако увеличение содержания добавки приводит к снижению удельной намагниченности насыщения. При этом значение температу-

ры Кюри меняется незначительно. Установлено, что введение Bi_2O_3 способствует росту электрического сопротивления LiZn-феррита. Образцы, содержащие Bi_2O_3 в количестве 1 вес. % обладают наибольшей величиной ρ .

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что образцы с содержанием Bi_2O_3 в количестве 1 вес. % характеризуются высокой плотностью и высоким значением удельного электросопротивления, что делает их привлекательными для использования в микроволновой технике.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00183, <https://rscf.ru/project/22-19-00183/>, ФГАОУ ВО “Национальный исследовательский Томский политехнический университет”, Томская обл.).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rathod V., Anupama A.V., Jali V.M., Hiremath V.A., Sahoo B. Combustion synthesis, structure and magnetic properties of Li–Zn ferrite ceramic powders // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 14431–14440.
- Darwish M.A., Saafan S.A., El-Kony D., Salahuddin N.A. Preparation and investigation of dc conductivity and relative permeability of epoxy/Li–Ni–Zn ferrite composites // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 385. P. 99–106.
- Soibam I., Phanjoubam S., Sharma H.B., Sarma H.N.K., Prakash C. Magnetic studies of Li–Zn ferrites prepared by citrate precursor method // *Phys. B.* 2009. V. 404. P. 3839–3841.
- Dipti, Kumar P., Juneja J.K., Singh S., Raina K.K., Prakash C. Improved dielectric and magnetic properties in modified lithium-ferrites // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 3293–3297.
- Jia L., Zhao Y., Xie F., Li Q., Li Y., Liu C., Zhang H. Composition, microstructures and ferrimagnetic properties of Bi-modified LiZnTiMn ferrites for LTCC application // *AIP Advances.* 2016. V. 6. № 056214. P. 1–6.
- Lamonova S.A., Surzhikov A.P., Lysenko E.N. Electrical properties of lithium ferrite with addition of ZrO_2 // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2016. C. 012091.

7. Grusková A., Sláma J., Dosoudil R., Ušáková M., Jančárik V., Ušák E. Microwave properties of some substituted LiZn ferrites // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. № 20.
8. Nikolaev E.V., Astafyev A.L., Nikolaeva S.A., Lysenko E.N., Zeiniden A.K. Investigation of electrical properties homogeneity of Li–Ti–Zn ferrite ceramics // Eurasian phys. tech. j. 2020. V. 17. P. 5–12.
9. Мамниашвили Г.И., Гегечкори Т.О., Гавашели Ц.А. Исследование природы сигнала ЯМР в феррите лития при воздействии низкочастотного магнитного поля // ФММ. 2021. Т. 122. № 9. С. 902–907.
10. Nikolaev E.V., Lysenko E.N., Surzhikov A.P., Bordunov S.V., Nikolaeva S.A. Dilatometric and kinetic analysis of sintering Li–Zn ferrite ceramics from milled reagents // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 142. P. 1783–1789.
11. Baba P., Argentina G., Courtney W., Dionne G., Temme D. Fabrication and properties of microwave lithium ferrites // IEEE Trans. Magn. 1972. V. 8. P. 93–94.
12. Guo R., Yu Z., Yang Y., Jiang X., Sun K., Wu C., Xu Z., Lan Z.O. Effects of Bi₂O₃ on FMR linewidth and microwave dielectric properties of LiZnMn ferrite // J. Alloys. Compd. 2014. V. 589. P. 1–4.
13. Ridgley D.H., Lesoff H., Childress J.V. Effects of Lithium and Oxygen Losses on Magnetic and Crystallographic Properties of Spinel Lithium Ferrite // J. American Ceramic Society. 1970. V. 53. P. 304–311.
14. Gao Yu., Wang Zh. Effect of Mo substitution on the structural and soft magnetic properties of Li–Zn ferrites // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 91. P. 111–116.
15. Teo M.L.S., Kong L.B., Li Z.W., Lin G.Q., Gan Y.B. Development of magneto-dielectric materials based on Li-ferrite ceramics: I. Densification behavior and microstructure development // J. Alloys. Compd. 2008. V. 459. P. 557–566.
16. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применения ферритов. М.: Металлургия, 1979. 472 с.
17. Martinson K.D., Panteleev I.B., Steshenko K.A., Popkov V.I. Effect of Bi₂O₃ contents on magnetic and electromagnetic properties of LiZnMn ferrite ceramics // J. the Europ. Ceramic Soc. 2022. V. 42. № 8. P. 3463–3472.
18. Liao Y., Wang Y., Chen Zh., Wang X., Li J., Guo R. Microstructure and enhanced magnetic properties of low-temperature sintered LiZnTiMn ferrite ceramics with Bi₂O₃–Al₂O₃ additive // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 487–492.
19. Yu Z., Chen D., Lan Z., Jiang X., Liu B. Effect of Bi₂O₃ on properties of lithium-zinc ferrite // J. Inorg. Mater. 2007. V. 22. P. 1173–1177.
20. Kaneva I.I., Kostishin V.G., Andreev V.G., Nikolaev A.N., Volkova E.I. The effect of additives on the properties of bismuth Mn–Zn ferrite // Modern Electronic Materials. 2015. V. 1. № 8. P. 76–81.
21. Fang X., Xiaolei S., Yulong L., Jie L., Jianbo H. Investigation of grain growth and magnetic properties of low-sintered LiZnTi ferrite-ceramic // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 14669–14673.
22. Clarysse T., Vanhaeren D., Hoflijk I., Vandervorst W. Characterization of electrically active dopant profiles with the spreading resistance probe // Mater. Sci. Eng. R. 2004. V. 47. P. 123–206.
23. Макаревич К.С., Кириченко Е.А., Каминский О.И., Зайцев А.В., Пячин С.А. Получение бетта и аморфной форм оксида висмута различной дисперсности пиролитическим методом и исследование их оптических и морфологических свойств // Бюллетень научных сообщений. 2018. Т. 23. С. 17–21.
24. Kalinchenko F.V., Borzenkova M.P., Novoselova A.V. The Bi₂O₃–BiF₃ System // Rus. J. Inorg. Chem. 1981. V. 26. P. 118–120.
25. Wang X., Zhang H., Li J., Jin L., Liu Ch., Liao Y., Liu K. Influence of Bi₂O₃–Nb₂O₅ additive on microstructure and magnetic properties of LiZn ferrites // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 564. P. 170165.
26. Zhou T., Zhang H., Liu Ch., Jin L., Xu F., Liao Y., Jia N., Wang Y. Li₂O–B₂O₃–SiO₂–CaO–Al₂O₃ and Bi₂O₃ co-doped gyromagnetic Li_{0.43}Zn_{0.27}Ti_{0.13}Fe_{2.17}O₄ ferrite ceramics for LTCC Technology // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 16198–16204.
27. Lysenko E.N., Astafyev A.L., Vlasov V.A., Surzhikov A.P. Analysis of phase composition of LiZn and LiTi ferrites by XRD and thermomagneto-metric analysis // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 465. P. 457–461.
28. Сафантьевский А.П. Поликристаллические феррошпинели СВЧ. Современное состояние и перспективы развития // Обзоры по электронной технике. Сер. 6 “Материалы”. 1979. Т. 9 (670). 56 с.

Effect of Bismuth Oxide on the Structure, Electrical Resistance and Magnetization of Lithium Zinc Ferrite

S. A. Nikolaeva¹, Yu. S. Elkina^{1, *}, E. N. Lysenko¹, E. V. Nikolaev¹, V. A. Vlasov¹

¹The National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: ysm7@tpu.ru

The structural, electrical, and magnetic properties of lithium zinc ferrite prepared by ceramic technology have been studied. The composition of lithium zinc ferrite is $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ with 1 and 2 wt % bismuth oxide. The addition of Bi_2O_3 prior to sintering of the samples has been shown to affect the structural, electrical, and magnetic properties of the ferrite. A significant increase in density from 4.47 to 4.65 g/cm³ and a decrease in porosity from 4.8 to 2.3% have been observed when the concentration of bismuth oxide has been increased to 2 wt %. The Bi_2O_3 -containing samples have higher specific electrical resistivity compared to that of the additive-free lithium zinc ferrite. The introduction of bismuth oxide has reduced the specific saturation magnetization from 70.55 to 54.76 G cm³/g. The Curie temperature has not changed significantly. An optimal combination of macroscopic properties of ferrite has been found at 1 wt % Bi_2O_3 concentration.

Keywords: lithium zinc ferrite, bismuth oxide, electrical properties, Curie temperature

ЭФФЕКТ ХОЛЛА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ПОЛУМЕТАЛЛОВ WTe_2 И $MoTe_2$

© 2024 г. А. Н. Перевалова^{a, *}, С. В. Наумов^a, Б. М. Фоминых^{a, b}, Е. Б. Марченкова^a,
S. H. Liang^c, В. В. Марченков^{a, b, **}

^a Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^b Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^c Faculty of Physics and Electronic Science, Hubei University, 430062 Wuhan, China

* e-mail: domozhirova@imp.uran.ru

**e-mail: march@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 17.01.2024 г.

После доработки 17.01.2024 г.

Принята к публикации 02.02.2024 г.

Эффект Холла в монокристаллах топологических полуметаллов WTe_2 и $MoTe_2$ исследован в диапазоне температур от 2 до 100 К и в магнитных полях до 9 Тл. Установлено, что холловское сопротивление WTe_2 нелинейно зависит от магнитного поля при температурах ниже 100 К. В то же время холловское сопротивление $MoTe_2$ изменяется с магнитным полем по линейному закону при температурах от 2 до 25 К, а при 50 К появляется нелинейный вклад. Нелинейная полевая зависимость сопротивления Холла монокристаллов WTe_2 и $MoTe_2$ связана, наряду с известным механизмом компенсации/раскомпенсации электронных и дырочных носителей заряда, с рассеянием носителей тока на поверхности.

Ключевые слова: топологические полуметаллы, WTe_2 , $MoTe_2$, эффект Холла, нелинейная полевая зависимость

DOI: 10.31857/S0015323024040108, **EDN:** WQMGGS

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы обнаружено и исследуется большое число различных топологических материалов, которые можно разделить на три основные группы: топологические изоляторы, дираковские полуметаллы и вейлевские полуметаллы [1–3]. В топологических изоляторах объем представляет собой изолятор или полупроводник, а поверхность – топологически защищенный металл. Полуметаллы обеих групп обладают необычными электронными свойствами как в объеме, так и на поверхности. В частности, в вейлевском полуметалле две невырожденные зоны пересекаются друг с другом в особых точках (узлах) вблизи уровня Ферми. Закон дисперсии вблизи таких узлов линейный, а соответствующие квазичастицы ведут себя аналогично безмассовым вейлевским фермионам. На поверхности вейлевского полуметалла имеются бесщелевые спин-поляризованные состояния – дуги Ферми, которые связаны с узлами Вейля в объеме.

Впервые существование фазы вейлевского полуметалла было экспериментально подтверж-

дено в нецентросимметричных монокристаллах семейства TaAs [4]. Позднее в монокристаллах WTe_2 и $MoTe_2$ был предсказан и обнаружен II тип узлов Вейля [5–7]. В отличие от полуметаллов Вейля I типа, конус Вейля II типа сильно наклонен, а узел Вейля представляет собой точку касания электронного и дырочного листов.

Особенности электронной структуры таких материалов проявляются в их транспортных свойствах, в частности, в большом положительном ненасыщающемся магнитосопротивлении [8–10], отрицательном продольном магнитосопротивлении [11], высокой подвижности носителей тока [10, 12]. В качестве причины большого ненасыщающегося магнитосопротивления WTe_2 и $MoTe_2$ предложен механизм электронно-дырочной компенсации [8–10]. Согласно двухзонной модели, используемой для описания поведения сопротивления ρ_{xx} и холловского сопротивления ρ_{xy} в топологических полуметаллах (см., например, [12]), в компенсированных проводниках должна наблюдаться линейная зависимость $\rho_{xy}(B)$. Однако для некоторых топологических полуметаллов это не вы-

полняется. В частности, сильно нелинейную полевую зависимость холловского сопротивления наблюдали для WTe_2 при низких температурах [12, 13]. Для $MoTe_2$ было показано, что холловское сопротивление отрицательное и изменяется линейно с полем при температурах ниже ~ 20 К и от ~ 70 до 90 К, тогда как между 20 и 70 К ρ_{xy} демонстрирует нелинейное поведение [10]. Таким образом, причина появления нелинейной полевой зависимости холловского сопротивления топологических полуметаллов остается не вполне понятной. В связи с этим представляет интерес исследовать эффект Холла в монокристаллах WTe_2 и $MoTe_2$ и выявить возможные механизмы, приводящие к нелинейной полевой зависимости холловского сопротивления.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы WTe_2 и $MoTe_2$ были выращены методом химического газового транспорта, как описано в работах [14, 15]. Для стабилизации высокотемпературной полуметаллической β -фазы кристаллы $MoTe_2$ были закалены в воду от температуры 910°C .

Аттестация полученных образцов проведена методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре DRON-2.0 в излучении $\text{Cr-K}\alpha$. Фрагменты рентгенограмм, снятых с поверхности монокристаллов WTe_2 и $MoTe_2$, приведены на рис. 1. Поскольку все пики могут быть индексированы как $(00l)$, поверхности монокристаллов совпадают с плоскостью типа (001) . Установлено, что монокристаллы WTe_2 имеют орторомбическую структуру (пространственная группа $Pmn2_1$) [14], а монокристаллы $MoTe_2$ – моноклинную (пространственная группа $P2_1/m$) [15].

Химический состав монокристаллов исследован методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta 200 Pegasus с приставкой EDAX в Центре коллективного пользования (ЦКП) “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН. Установлено, что химический состав полученных образцов соответствует стехиометрическим WTe_2 и $MoTe_2$ (рис. 2).

Измерения транспортных свойств проведены на монокристаллах WTe_2 и $MoTe_2$ в форме тонкой пластины размером $\sim 4 \times 1 \times 0.4$ мм³ и $\sim 6 \times 1 \times 0.2$ мм³ соответственно. Электросопротивление и эффект Холла измерены четырехконтактным методом в диапазоне температур от 2 до 300 К и в магнитных полях до 9 Тл на универсальной установке для измерения физиче-

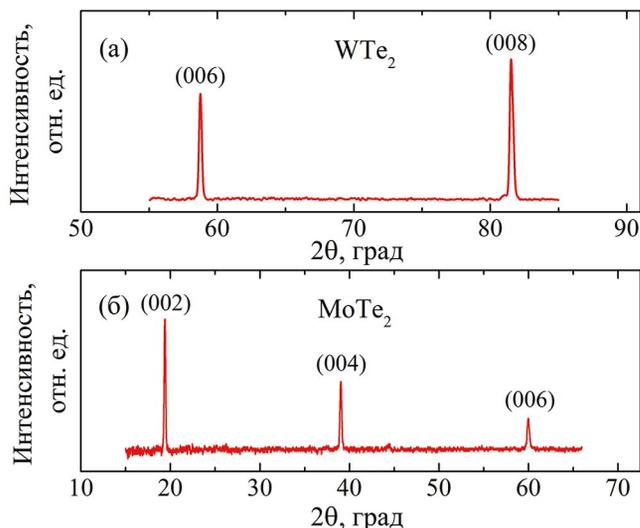


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм, снятых с поверхности монокристаллов WTe_2 и $MoTe_2$.

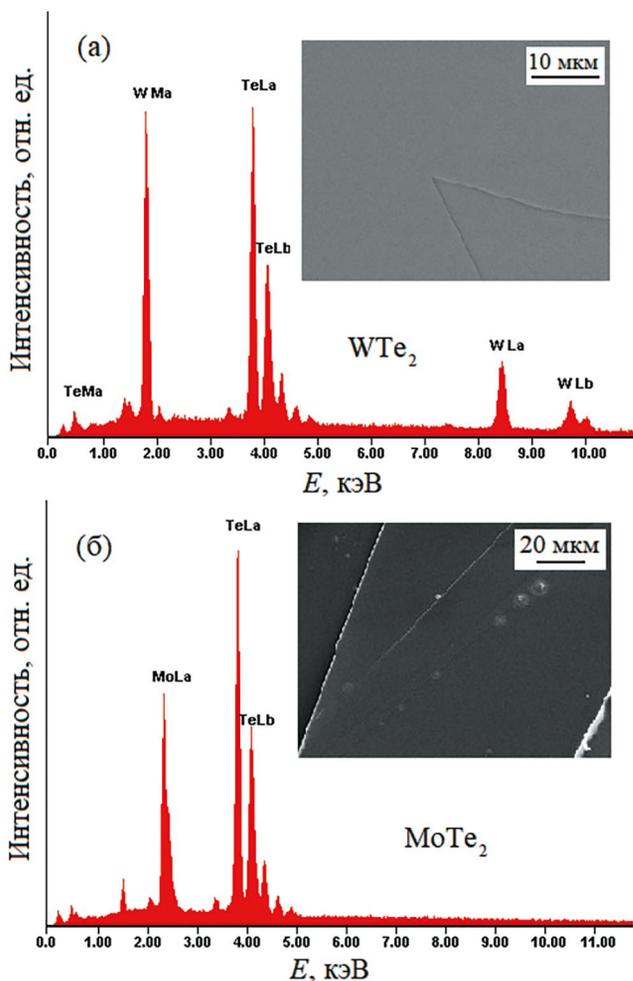


Рис. 2. Анализ химического состава монокристаллов WTe_2 и $MoTe_2$ на участках поверхности, показанных на соответствующих вставках. Соотношение W и Te составляет 33.17 и 66.83 ат. %. Соотношение Mo и Te составляет 33.01 и 66.99 ат. %.

ских свойств PPMS-9 (Quantum Design) в ЦКП ИФМ УрО РАН. Измерения проводили при протекании тока в плоскости (00 l) монокристалла, магнитное поле B направлено перпендикулярно этой плоскости.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Температурные зависимости электросопротивления WTe_2 и $MoTe_2$

Температурные зависимости электросопротивления WTe_2 и $MoTe_2$ представлены на рис. 3. Отношение сопротивлений при комнатной температуре и температуре жидкого гелия (Residual Resistivity Ratio) составляет $\rho_{300\text{ K}}/\rho_{4.2\text{ K}} \approx 55$ для WTe_2 и $\rho_{300\text{ K}}/\rho_{4.2\text{ K}} \approx 15$ для $MoTe_2$, что свидетельствует о большем количестве дефектов и примесей в $MoTe_2$ по сравнению с WTe_2 .

Зависимости $\rho(T)$ обоих соединений имеют “металлический” вид (рис. 3). Электросопротивление WTe_2 увеличивается от $0.17 \cdot 10^{-4}$ до $9.2 \cdot 10^{-4}$ Ом·см с ростом температуры от 2 до 290 К (рис. 3а). При $T < 70$ К величина ρ данного соединения изменяется согласно квадратичному закону, затем линейно с тенденцией к насыщению при $T > 240$ К. Квадратичную температур-

ную зависимость электросопротивления также наблюдали в WTe_2 в интервале температур от 2 до 71 К в работе [16]. Электросопротивление ρ монокристалла $MoTe_2$ увеличивается от $0.3 \cdot 10^{-4}$ до $4.2 \cdot 10^{-4}$ Ом·см с ростом температуры от 2 до 290 К (рис. 3б). При $T < 45$ К электросопротивление $MoTe_2$ изменяется с температурой по квадратичному закону, затем в интервале температур от 45 до 100 К растет линейно, при $T > 100$ К имеет тенденцию к насыщению. Квадратичную температурную зависимость электросопротивления $MoTe_2$ наблюдали при температурах ниже 50 К и в предыдущих исследованиях [17, 18].

3.2. Эффект Холла в WTe_2

Полевая зависимость холловского сопротивления $\rho_{xy}(B)$ монокристалла WTe_2 при $T = 2$ К представлена на рис. 4. Видно, что ρ_{xy} изменяется с полем по закону, близкому к квадратичному. Нелинейную зависимость $\rho_{xy}(B)$ при низких температурах наблюдали для WTe_2 и в предыдущих исследованиях [12, 13]. Согласно работам [12, 13], такая зависимость $\rho_{xy}(B)$ свидетельствует о наличии нескольких групп носителей.

Отметим, что на зависимости $\rho_{xy}(B)$ монокристалла WTe_2 при $T = 2$ К наблюдаются квантовые осциллирующий Шубникова-де Гааза. Подобные осцилляции на зависимости $\rho_{xy}(B)$ наблюдали для WTe_2 ранее и в других работах [12, 13, 19]. Анализ осциллирующий Шубникова-де Гааза в магнитосопротивлении исследуемого монокристалла WTe_2 в полях до 14 Тл при температурах 2 и 5 К проведен в работе [20].

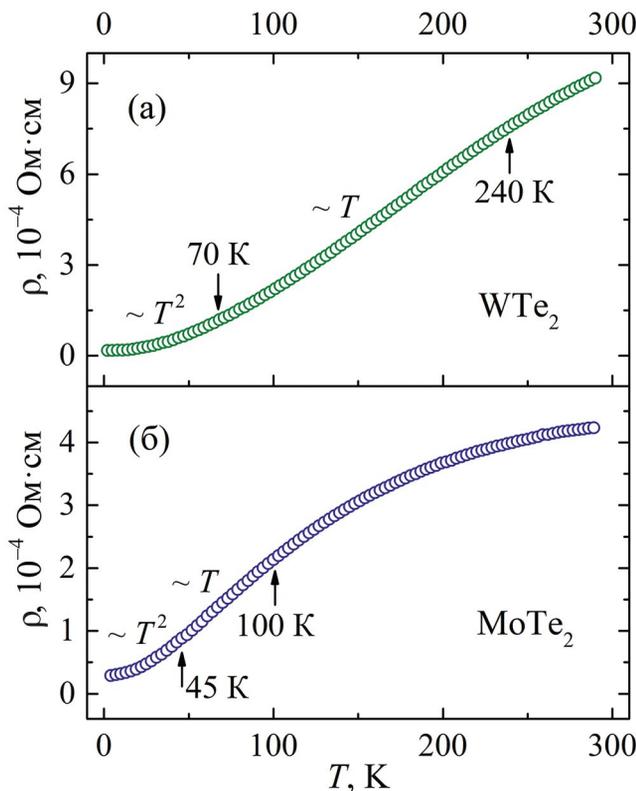


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ монокристаллов WTe_2 и $MoTe_2$ в диапазоне температур от 2 до 290 К.

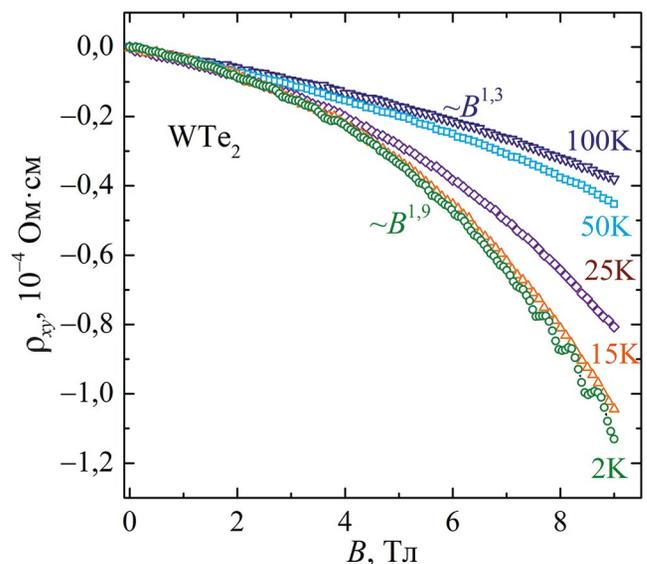


Рис. 4. Полевые зависимости холловского сопротивления $\rho_{xy}(B)$ монокристалла WTe_2 при температурах от 2 до 100 К в полях до 9 Тл.

Квадратичную полевую зависимость ЭДС Холла ранее наблюдали в работах [21, 22], где исследовали компенсированные металлы с замкнутой поверхностью Ферми в условиях статического скин-эффекта, т.е. с неоднородным распределением тока по сечению проводника, возникающим в результате рассеяния электронов на поверхности. Авторы работ [21, 22] экспериментально показали на монокристаллах вольфрама различных размеров, формы, кристаллографической ориентации граней и степени чистоты, что уменьшение вклада от рассеяния электронов на поверхности приводит к увеличению линейного вклада в ЭДС Холла и исчезновению квадратичной полевой зависимости. Уменьшение вклада от рассеяния электронов на поверхности в работах [21, 22] связывали с сокращением длины свободного пробега носителей тока при повышении температуры выше 20 К или при использовании более “грязного” кристалла.

Предположим, что аналогичный эффект имеет место в WTe_2 . Чтобы проверить данное предположение, можно, как это продемонстрировано в работах [21, 22], провести следующие дополнительные измерения: 1) полевых зависимостей холловского сопротивления при более высоких температурах; 2) полевых зависимостей холловского сопротивления для более “грязного” кристалла. С этой целью были измерены полевые зависимости холловского сопротивления монокристалла WTe_2 при различных температурах от 2 до 100 К, как это показано на рис. 4. Видно, что более выраженная нелинейность наблюдается при низких температурах, тогда как с ростом температуры заметно увеличение линейного вклада в холловское сопротивление, что согласуется с результатами, описанными в работах [21, 22], и свидетельствует о том, что нелинейная зависимость $\rho_{xy}(B)$ монокристалла WTe_2 связана с рассеянием на поверхности.

Следует отметить, что в работах [21, 22] квадратичную полевую зависимость ЭДС Холла наблюдали при $T < 20$ К в том случае, когда длина свободного пробега l электронов проводимости больше или порядка поперечных размеров образца и больше ларморовского радиуса r_H электронов в магнитном поле. Длину свободного пробега оценили из формулы для проводимости

$$\sigma = ne^2 l / m^* v_F, \quad (1)$$

где n — концентрация носителей тока, e — заряд электрона, m^* и v_F — эффективная масса носителей тока и фермиевская скорость. В случае монокристалла WTe_2 $n \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при $T = 2$ К получено из соотношения $n = 1/R_H \cdot e$ ($R_H = \rho_{xy}/B$ —

коэффициент Холла при $B = 9$ Тл). Значения m^* и v_F взяты из исследований [13, 24]. Таким образом, длина свободного пробега составила 0.23 мкм при $T = 2$ К, что меньше поперечных размеров образца. По-видимому, вклад в холловское сопротивление WTe_2 от рассеяния на поверхности может быть связан с нетривиальной топологией зонной структуры данного материала и “необычным” переносом носителей тока вблизи поверхности.

Для подтверждения того, что нелинейная полевая зависимость сопротивления Холла монокристалла WTe_2 связана с рассеянием на поверхности, также можно было бы измерить зависимости $\rho_{xy}(B)$ для более “грязного” кристалла. Однако в данной работе исследовали монокристалл WTe_2 с отношением сопротивлений $\rho_{300 \text{ К}}/\rho_{4.2 \text{ К}} \approx 55$, но не удалось получить образцы другой степени чистоты. В то же время монокристалл $MoTe_2$, который является электронным аналогом WTe_2 , имеет меньшее отношение сопротивлений $\rho_{300 \text{ К}}/\rho_{4.2 \text{ К}} \approx 15$. Предполагается, что это приведет к увеличению линейного вклада в холловское сопротивление монокристалла $MoTe_2$.

3.3. Эффект Холла в $MoTe_2$

Полевые зависимости холловского сопротивления монокристалла $MoTe_2$ при различных температурах от 2 до 50 К в магнитных полях до 9 Тл представлены на рис. 5. Видно, что ρ_{xy} изменяется с магнитным полем по линейному закону при температурах от 2 до 25 К, а при 50 К появляется

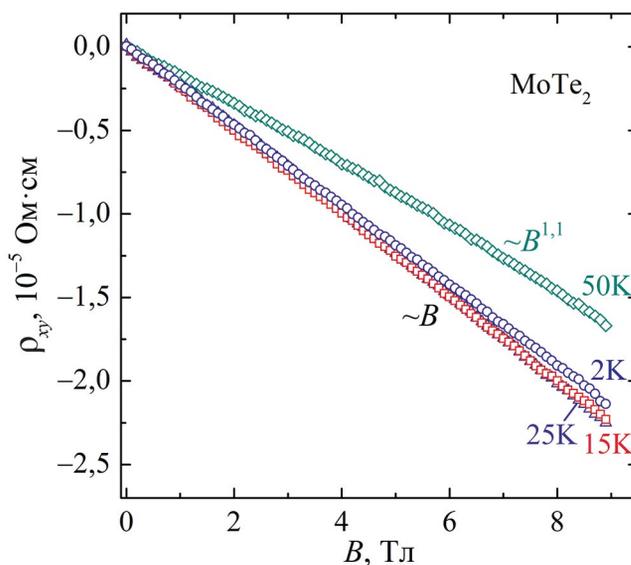


Рис. 5. Полевые зависимости холловского сопротивления $\rho_{xy}(B)$ монокристалла $MoTe_2$ при температурах от 2 до 50 К в полях до 9 Тл.

нелинейный вклад в сопротивление Холла. Исследуемый монокристалл MoTe_2 имеет меньшее отношение сопротивлений $\rho_{300\text{ K}}/\rho_{4.2\text{ K}}$, поскольку он содержит большее число дефектов и примесей и, по-видимому, обладает меньшей длиной свободного пробега по сравнению с WTe_2 . Оценка длины свободного пробега l в монокристалле MoTe_2 была сделана по формуле (1). Концентрация носителей тока составила $n \approx 2.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при 2 К, а значения m^* и v_F взяты из работы [25]. При $T = 2 \text{ К}$ величина l составляет 0.04 мкм. По-видимому, рассеяние на поверхности может не вносить существенный вклад в холловское сопротивление монокристалла MoTe_2 .

С другой стороны, нелинейная полевая зависимость $\rho_{xy}(B)$ при 50 К может быть связана с раскомпенсацией носителей тока в MoTe_2 , когда $n_e \neq n_h$. Согласно работе [12], в рамках двухзонной модели справедливо следующее выражение для холловского сопротивления:

$$\rho_{xy} = \frac{B}{e} \frac{(n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2) + (n_h - n_e) \mu_h^2 \mu_e^2 B^2}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2 + (n_h - n_e)^2 \mu_h^2 \mu_e^2 B^2}, \quad (2)$$

где n_e (n_h) и μ_e (μ_h) – концентрация и подвижность электронов (дырок) соответственно. Полевые зависимости холловского сопротивления MoTe_2 , подобные представленным на рис. 5, наблюдали авторы работы [10]. Согласно работе [23], где были оценены концентрации электронных и дырочных носителей тока в MoTe_2 в рамках двухзонной модели, при температурах ниже 35 К выполняется соотношение $n_e = n_h$, в то время как при 50 К концентрация дырок уменьшается более чем на один порядок. Это согласуется с результатами, представленными на рис. 5. Линейная зависимость $\rho_{xy}(B)$ при температурах от 2 до 25 К, по-видимому, связана с электронно-дырочной компенсацией. Нелинейный вклад в холловское сопротивление при 50 К обусловлен раскомпенсацией, которая может быть вызвана уменьшением концентрации дырочных носителей.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены исследования эффекта Холла в монокристаллах топологических полуметаллов WTe_2 и MoTe_2 . Показано, что для WTe_2 холловское сопротивление нелинейно зависит от магнитного поля при температурах ниже 100 К. В то же время для MoTe_2 холловское сопротивление изменяется с магнитным полем по линейному закону при температурах от 2 до 25 К, а при 50 К появляется нелинейный вклад.

Нелинейная полевая зависимость сопротивления Холла монокристаллов WTe_2 и MoTe_2 свя-

зана наряду с известным механизмом компенсации/раскомпенсации электронных и дырочных носителей заряда с рассеянием носителей тока на поверхности.

Результаты исследования электросопротивления и эффекта Холла в WTe_2 (разд. 3.1 и 3.2) получены в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Спин”, № 122021000036-3) при частичной поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (Перевалова А.Н., СП-2705.2022.1). Исследование эффекта Холла в MoTe_2 (разд. 3.3) выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-42-02021 <https://rscf.ru/project/22-42-02021/>, Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Свердловская обл.).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hasan M.Z., Kane C.L.* Colloquium: Topological insulators // *Rev. Mod. Phys.* 2010. V. 82. P. 3045–3067.
2. *Armitage N.P., Mele E.J., Vishwanath A.* Weyl and Dirac semimetals in three-dimensional solids // *Rev. Mod. Phys.* 2018. V. 90. P. 015001.
3. *Vergniory M.G., Elcoro L., Felser C., Regnault N., Bernevig B.A., Wang Z.* A complete catalogue of high-quality topological materials // *Nature*. 2019. V. 566. P. 480–485.
4. *Xu S.-Y., Belopolski I., Alidoust N., Neupane M., Bian G., Zhang C., Sankar R., Chang G., Yuan Z., Lee C.-C., Huang S.-M., Zheng H., Ma J., Sanchez D.S., Wang B., Bansil A., Chou F., Shibaev P.P., Lin H., Jia S., Hasan M.Z.* Discovery of a Weyl fermion semimetal and topological Fermi arcs // *Science*. 2015. V. 349. P. 613–617.
5. *Soluyanov A.A., Gresch D., Wang Z., Wu Q., Troyer M., Dai X., Bernevig B.A.* Type-II Weyl semimetals // *Nature*. 2015. V. 527. P. 495–498.
6. *Sun Y., Wu S.-C., Ali M.N., Felser C., Yan B.* Prediction of Weyl semimetal in orthorhombic MoTe_2 // *Phys. Rev. B*. 2015. V. 92. P. 161107(R).
7. *Huang L., McCormick T.M., Ochi M., Zhao Z., Suzuki M.-T., Arita R., Wu Y., Mou D., Cao H., Yan J., Trivedi N., Kaminski A.* Spectroscopic evidence for a type II Weyl semimetallic state in MoTe_2 // *Nat. Mater.* 2016. V. 15. P. 1155–1160.
8. *Ali M.N., Xiong J., Flynn S., Tao J., Gibson Q.D., Schoop L.M., Liang T., Haldolaarachchige N., Hirschberger M., Ong N.P., Cava R.J.* Large, non-saturating magnetoresistance in WTe_2 // *Nature*. 2014. V. 514. P. 205–208.

9. Keum D.H., Cho S., Kim J.H., Choe D.-H., Sung H.-J., Kan M., Kang H., Hwang J.-Y., Kim S.W., Yang H., Chang K. J., Lee Y.H. Bandgap opening in few-layered monoclinic MoTe₂ // Nat. Phys. 2015. V. 11. P. 482–486.
10. Zhou Q., Rhodes D., Zhang Q.R., Tang S., Schonemann R., Balicas L. Hall effect within the colossal magnetoresistive semimetallic state of MoTe₂ // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 121101(R).
11. Li P., Wen Y., He X., Zhang Q., Xia C., Yu Z.-M., Yang S.A., Zhu Z., Alshareef H.N., Zhang X.-X. Evidence for topological type-II Weyl semimetal WTe₂ // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 2150.
12. Luo Y., Li H., Dai Y.M., Miao H., Shi Y.G., Ding H., Taylor A.J., Yarotski D.A., Prasankumar R.P., Thompson J.D. Hall effect in the extremely large magnetoresistance semimetal WTe₂ // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 107. P. 182411.
13. Pan X.-C., Pan Y., Jiang J., Zuo H., Liu H., Chen X., Wei Z., Zhang S., Wang Z., Wan X., Yang Z., Feng D., Xia Z., Li L., Song F., Wang B., Zhang Y., Wang G. Carrier balance and linear magnetoresistance in type-II Weyl semimetal WTe₂ // Front. Phys. 2017. V. 12(3). P. 127203.
14. Перевалова А.Н., Наумов С.В., Подгорных С.М., Чистяков В.В., Марченкова Е.Б., Фоминых Б.М., Марченков В.В. Кинетические свойства монокристалла топологического полуметалла WTe₂ // ФММ. 2022. Т. 123. С. 1131–1137.
15. Perevalova A.N., Naumov S.V., Marchenkov V.V. Peculiarities of the electro- and magnetotransport in semimetal MoTe₂ // Metals. 2022. V. 12. P. 2089–2098.
16. Lv Y.-Y., Cao L., Li X., Zhang B.-B., Wang K., Pang B., Ma L., Lin D., Yao S.-H., Zhou J., Chen Y.B., Dong S.-T., Liu W., Lu M.-H., Chen Y., Chen Y.-F. Composition and temperature dependent phase transition in miscible Mo_{1-x}W_xTe₂ single crystals // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 44587.
17. Zandt T., Dwelk H., Janowitz C., Manzke R. Quadratic temperature dependence up to 50 K of the resistivity of metallic MoTe₂ // J. Alloys Compd. 2007. V. 442. P. 216–218.
18. Santos-Cottin D., Martino E., Le Mardelé F., Witteveen C., von Rohr F.O., Homes C.C., Rukelj Z., Akrap A. Low-energy excitations in type-II Weyl semimetal T_d-MoTe₂ evidenced through optical conductivity // Phys. Rev. Mater. 2020. V. 4. P. 021201(R).
19. Pan X.-C., Chen X., Liu H., Feng Y., Wei Z., Zhou Y., Chi Z., Pi L., Yen F., Song F., Wan X., Yang Z., Wang B., Wang G., Zhang Y. Pressure-driven dome-shaped superconductivity and electronic structural evolution in tungsten ditelluride // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 7805.
20. Пирозерский А.Л., Чарная Е.В., Lee M.K., Chang L.-J., Наумов С.В., Доможирова А.Н., Марченков В.В. Магнитосопротивление и квантовые осцилляции в полуметалле WTe₂ // ФТТ. 2021. Т. 63. С. 2033–2037.
21. Волкештейн Н.В., Глиньский М., Марченков В.В., Старцев В.Е., Черепанов А.Н. Особенности гальваномантных свойств компенсированных металлов в условиях статического скин-эффекта в сильных магнитных полях (вольфрам) // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. С. 2103–1116.
22. Cherepanov A.N., Marchenkov V.V., Startsev V.E., Volkenshtein N.V., Glin'skii M. High-field galvanomagnetic properties of compensated metals under electron-surface and intersheet electron-phonon scattering (tungsten) // J. Low. Temp. Phys. 1990. V. 80. P. 135–151.
23. Chen F.C., Lv H.Y., Luo X., Lu W.J., Pei Q.L., Lin G.T., Han Y.Y., Zhu X.B., Song W.H., Sun Y.P. Extremely large magnetoresistance in the type-II Weyl semimetal MoTe₂ // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 235154.
24. Wu Y., Jo N.H., Mou D., Huang L., Bud'ko S.L., Canfield P.C., Kaminski A. Three-dimensionality of the bulk electronic structure in WTe₂ // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. P. 195138.
25. Luo X., Chen F.C., Zhang J.L., Pei Q.L., Lin G.T., Lu W.J., Han Y.Y., Xi C.Y., Song W.H., Sun Y.P. T_d-MoTe₂: A possible topological superconductor // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. P. 102601.

The Hall Effect in Single Crystals of Topological Semimetals WTe_2 and MoTe_2
A. N. Perevalova^{1,*}, S. V. Naumov¹, B. M. Fominykh^{1,2}, E. B. Marchenkova¹, S. H. Liang³,
V. V. Marchenkov^{1,2,}**

¹*M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

²*Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia*

³*Faculty of Physics and Electronic Science, Hubei University, Wuhan, 430062 China*

**e-mail: domozhirova@imp.uran.ru*

***e-mail: march@imp.uran.ru*

The Hall effect in single crystals of topological semimetals WTe_2 and MoTe_2 is studied in the temperature range from 2 to 100 K and in magnetic fields up to 9 T. It is established that the Hall resistivity of WTe_2 shows a nonlinearly dependence on the magnetic field at temperatures below 100 K. At the same time, the Hall resistivity of MoTe_2 depends linearly with the magnetic field at temperatures range from 2 to 25 K and a nonlinear contribution appears at 50 K. Along with the known mechanism of compensation/decompensation of electron and hole charge carriers, the nonlinear dependence of the Hall resistivity of WTe_2 and MoTe_2 single crystals on the magnetic field is associated with the scattering of charge carriers on the surface.

Keywords: topological semimetals, WTe_2 , MoTe_2 , Hall effect, nonlinear field dependence

УДК 537.622.6

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ © 2024 г. Л. А. Сташкова^{a,*}, Е. Г. Герасимов^{a,b}, Н. В. Мушников^{a,b}^a Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия^b Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

* e-mail: lshreder@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 14.11.2023 г.

После доработки 23.11.2023 г.

Принята к публикации 23.11.2023 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проведено исследование температур магнитных фазовых переходов в сплавах $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ ($x = 0-1$). В области составов x от 0 до 0.3 на температурной зависимости ДСК-сигнала обнаружены λ -образные эндотермические пики вблизи температуры 300 К, связанные с магнитным фазовым переходом из ферромагнитной в слоистую антиферромагнитную структуру, и слабые аномалии в интервале температур от 458 К для $x = 0$ до 323 К для $x = 0.3$ при разупорядочении слоистой антиферромагнитной структуры. Один яркий эндотермический пик, соответствующий разупорядочению межплоскостной антиферромагнитной слоистой структуры, обнаружен в соединении YMn_2Si_2 . По полученным данным построена магнитная фазовая диаграмма системы $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ в интервале температур 270–600 К. Показано, что дифференциальная сканирующая калориметрия может быть с успехом использована для определения температур различных магнитных фазовых переходов в редкоземельных интерметаллидах.

Ключевые слова: редкоземельные интерметаллиды, магнитные фазовые переходы, магнитная фазовая диаграмма, дифференциальная сканирующая калориметрия

DOI: 10.31857/S0015323024040112, EDN: WQKGNV

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения RM_2X_2 (R – редкоземельный элемент или Y; M – $3d$ -, $4d$ - или $5d$ -переходный металл; X – Si или Ge) кристаллизуются в объемно-центрированную тетрагональную структуру типа ThCr_2Si_2 (пространственная группа $I4/mmm$) [1]. В этой структуре моноатомные слои различных элементов укладываются вдоль кристаллографической оси c в строгой последовательности $-M-X-R-X-M-$. Считается, что слоистая структура ответственна за широкое разнообразие физических свойств, присущих этим соединениям [2–4]. На основе магнитных измерений RM_2X_2 установлено, что упорядочение атомов R , обладающих магнитными моментами, возникает при низкой температуре, обычно менее 60 К [5]. Среди всех M -элементов в данных соединениях только марганец несет магнитный момент. Типичные температуры магнитного упорядочения Mn составляют 300–500 К. Если расстояние между ионами марганца в слое оказывается больше некоторого критического значения $d_c \approx 0.285$ нм, в подрешетке Mn наблюдается ферромагнитный порядок, а при меньших

расстояниях – антиферромагнитный [6, 7]. В соединениях с кремнием RMn_2Si_2 ферромагнитное упорядочение наблюдается только для $R = \text{La}$, тогда как для всех остальных R – антиферромагнитное упорядочение при температурах, когда подрешетка R разупорядочена [6]. Замещение немагнитного La немагнитным Y позволяет плавно изменять межатомные расстояния и тем самым следить за трансформацией магнитных структур, возникающих исключительно в подрешетке Mn.

Изучение структуры и магнитных свойств $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ показало, что при изменении x в этой системе реализуется непрерывный ряд твердых растворов со структурой ThCr_2Si_2 [8]. При концентрации иттрия $x < 0.2$ наблюдается ферромагнитный порядок, при $x > 0.2$ – антиферромагнитный. Магнитное поведение $\text{La}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ предполагает наличие спин-стеклового состояния, сопровождающегося изменением знака межслойного обменного взаимодействия при изменении температуры [8, 9].

Методом дифракции нейтронов в системе $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ обнаружены четыре различные магнитоупорядоченные структуры, схематически изображенные на рис. 1 [10].

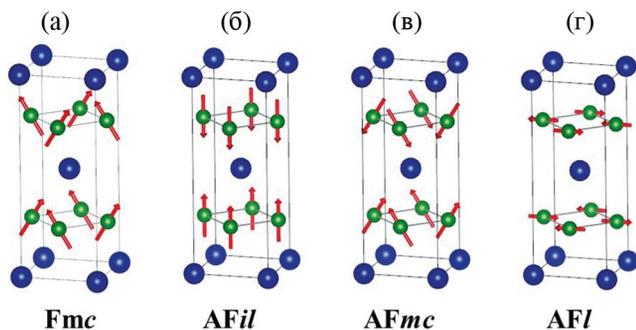


Рис. 1. Магнитные структуры соединений (а) LaMn_2Si_2 при $T < 310$ К, (б) YMn_2Si_2 , (в) $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ и (г) LaMn_2Si_2 при $T > 310$ К по данным работы [10]. Большие сферы – атомы La и Y, маленькие сферы – атомы Mn. Атомы Si не показаны.

Соединение LaMn_2Si_2 при $T < 310$ К имеет скошенную ферромагнитную структуру с ферромагнитной компонентой вдоль оси c и антиферромагнитной компонентой в базисной плоскости – “ferromagnetic canted”, Fmc, согласно терминологии, введенной в работе [11] (рис. 1а). В интервале температур от 310 до 460 К в этом соединении реализуется антиферромагнитная слоистая структура, “antiferromagnetic layered”, AFI (рис. 1г) [12]. В соединении YMn_2Si_2 ниже температуры Нееля $T_N = 510\text{--}515$ К все атомы Mn в слое упорядочены ферромагнитно коллинеарно вдоль c -оси, в то время как магнитные моменты соседних слоев Mn ориентированы в противоположные стороны. Такая структура получила название “antiferromagnetic interplane layered”, AFil (рис. 1б). В области промежуточных составов при значениях x от 0.2 до 0.4 обнаружена антиферромагнитная структура “antiferromagnetic canted”, AFmc, с антиферромагнитными компонентами как вдоль c -оси, так и в базисной плоскости (рис. 1в), которая для составов вблизи $x = 0.2$ сосуществует с ферромагнитной структурой Fmc [13].

Магнитные фазовые переходы между различными магнитными структурами могут происходить при изменении концентрации, температуры или магнитного поля. Обычно в области таких переходов наблюдаются сильные эффекты в поведении электросопротивления [14, 15], магнитоstriction [15, 16], магнитотепловых свойств [17, 18], что привлекательно для практических приложений. Поэтому знание точной температуры переходов имеет важное значение для практики. Температуру или критическое поле перехода между антиферромагнитной и ферромагнитной фазами можно легко определить, используя обычные магнитные измерения. Но фазовые переходы между различными анти-

ферромагнитными фазами или между антиферромагнитной и парамагнитной фазами очень слабо проявляются в магнитных измерениях. Наиболее сложно определять температуру Нееля T_N фазы AFI. При измерении высокотемпературной магнитной восприимчивости обнаруживается лишь слабая аномалия в области T_N на температурных зависимостях обратной магнитной восприимчивости [5, 19]. Исследования магнитной нейтронографии [12, 13, 20] и эффекта Мессбауэра [21–23] позволяют однозначно идентифицировать наличие магнитоупорядоченного или неупорядоченного состояния, однако эти методы трудоемки и финансово затратны. Небольшие аномалии вблизи T_N были обнаружены при исследовании температурных зависимостей электросопротивления [5, 24] и теплового расширения [5, 25]. В работе [26] при исследовании температурной зависимости теплоемкости SmMn_2Ge_2 были обнаружены два пика, соответствующие переходам ферромагнетик – антиферромагнетик и антиферромагнетик – парамагнетик. Следовательно, эти переходы сопровождаются тепловыми эффектами.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) является наиболее простым и легко доступным методом определения тепловых аномалий, возникающих в материале в области структурных и магнитных фазовых переходов. В то же время в литературе найдены единичные работы, содержащие калориметрические исследования соединений RMn_2X_2 [3, 27–29]. Для того чтобы восполнить этот пробел и установить чувствительность калориметрических методов для определения температур магнитных фазовых переходов, в настоящей работе проведен ДСК-анализ интерметаллидов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ ($x = 0\text{--}1$) в широком интервале температур.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ ($x = 0, 0.15, 0.2, 0.25, 0.26, 0.27, 0.3$ и 1) были приготовлены из чистых исходных компонент методом индукционной плавки в алундовых тиглях в атмосфере аргона. Для получения гомогенного состояния образцы отжигали в течение 1 недели при температуре 1000°C в атмосфере аргона с последующей закалкой в воду.

Данные по дифференциальной сканирующей калориметрии были получены с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch) в атмосфере азота особой чистоты (99.9996%) при нагреве в интервале температур 270 – 600 К со скоростью 5 и 10 К/мин.

Измерения проводили на поликристаллических образцах в виде одного куска сплава массой ~50 мг с плоской поверхностью для обеспечения теплового контакта с дном тигля, а также на порошковых образцах, что позволяло увеличить массу навески до 70–100 мг и увеличить абсолютное значение теплового эффекта. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием программного пакета NETZSCH Proteus Analysis®. Калибровка прибора по температуре и чувствительности проведена по точкам плавления индия (429.6 К), олова (504.9 К), висмута (544.4 К) и цинка (692.5 К).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из литературных данных известно, что в соединении LaMn_2Si_2 магнитный фазовый переход между ферромагнитной структурой Fmс и плоскостной антиферромагнитной структурой AF/ происходит при температуре $T_c = 303\text{--}310$ К [5, 9, 30], а разупорядочение структуры AF/ наблюдается при $T_N = 470 \pm 10$ К [10, 23, 25]. На рис. 2а приведена кривая ДСК (поток тепла W в зависимости от температуры T), полученная при сканировании образца LaMn_2Si_2 в форме одного куска в корундовом тигле со скоростью 10 К/мин. Тепловой поток W при температуре около 311 К испытывает четко выраженную эндотермическую λ -образную аномалию, характерную для фазовых переходов 2-го рода. При детальном рассмотрении обнаруживается еще одна аномалия вблизи 460 К, которая может быть связана с тепловым эффектом в T_N . Наглядно эту аномалию можно видеть на температурной зависимости первой производной от теплового потока $dW/dT(T)$, также приведенной на рис. 2а.

Чтобы более четко продемонстрировать тепловой эффект при температуре Нееля, были предприняты попытки использования порошковых образцов большей массы, тигля из сплава платина-родий и уменьшения скорости съемки. На рис. 2б показаны кривые ДСК для порошкового образца, нагреваемого в Pt/Rh тигле со скоростью 5 К/мин. Из сравнения с данными рис. 2а видно, что λ -образный эндотермический пик вблизи T_c стал более узким и интенсивным, абсолютная величина теплового эффекта превращения увеличилась от 0.3 до 0.5 Дж/г, а температура минимума сместилась в область более высоких температур, до 308 К. Эффект смещения эндотермического пика обусловлен наличием термического запаздывания — отставания температуры образца от температуры нагревателя [31, 32], которое оказывается тем больше, чем больше скорость нагрева.

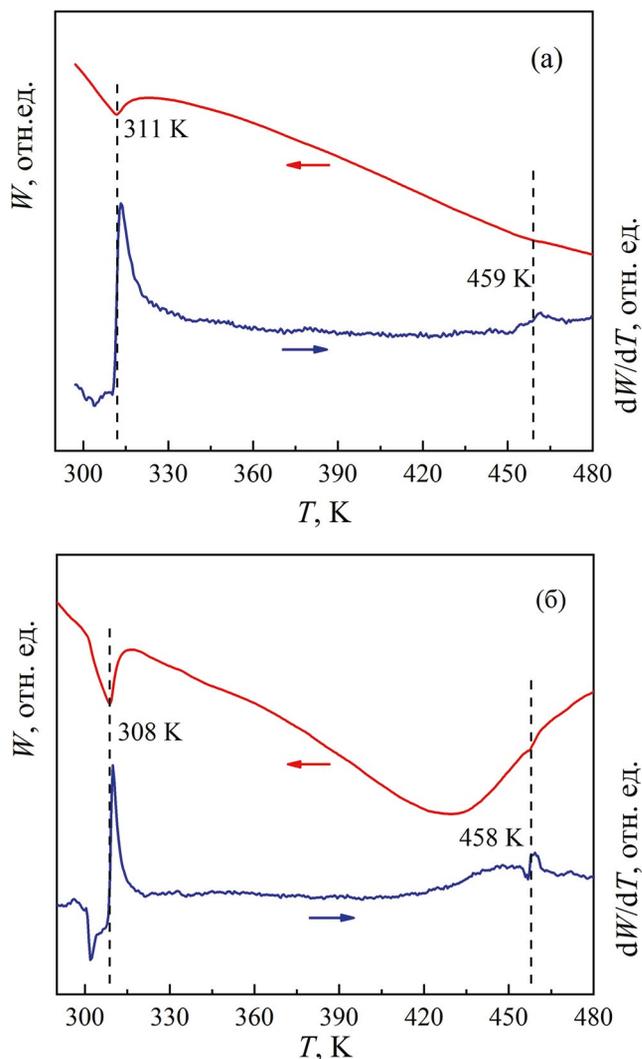


Рис. 2. Кривые ДСК и первые производные ДСК-сигнала по температуре соединения LaMn_2Si_2 : (а) образец в виде куска, корундовый тигель, скорость нагрева 10 К/мин, (б) порошковый образец, тигель Pt/Rh, скорость нагрева 5 К/мин.

Широкий минимум на кривой $W(T)$ вблизи температуры 430 К (рис. 2б) является приборной базовой линией; он наблюдается на кривой ДСК пустого Pt/Rh тигля и не связан с состоянием образцов. При использовании корундового тигля данная аномалия отсутствует.

Высокотемпературный минимум при температуре Нееля 458 К, хотя и остается слабым, все же более отчетливо проявляется на зависимости первой производной сигнала ДСК от температуры (см. рис. 2б). Таким образом, использование порошкового образца, Pt/Rh тигля и уменьшение скорости нагрева позволяет увеличить абсолютную величину теплового эффекта превращения и зафиксировать слабые пики, связанные с магнитными фазовыми переходами. С учетом

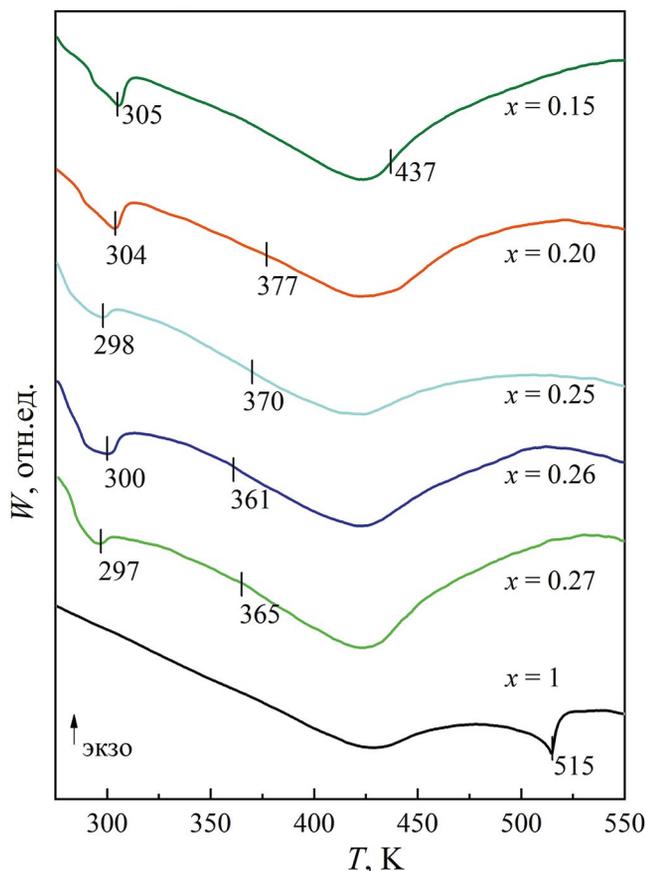


Рис. 3. Кривые ДСК-соединений $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ ($x = 0.15-1$). Штрихами показаны температуры магнитных фазовых переходов, определенные из зависимостей $dW/dT(T)$.

экспериментально определенных оптимальных условий съемки кривых ДСК, измерения остальных исследуемых составов были проведены на порошковых образцах со скоростью сканирования 5 К/мин с использованием Pt/Rh тигля.

На рис. 3 приведены Кривые ДСК порошковых образцов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ с $x = 0.15, 0.20, 0.25, 0.26, 0.27$ и 1. На всех кривых кроме $x = 1$ наблюдается эндотермический минимум при температуре T_c фазового перехода ферромагнетик–антиферромагнетик. Абсолютная величина теплового эффекта данных превращений составляет 0.4–0.7 Дж/г, что существенно меньше величин изменения энтальпии при структурных фазовых переходах 1-го рода. Согласно результатам ДСК, T_c незначительно уменьшается с ростом концентрации иттрия от 305 К для $x = 0.15$ до 297 К для $x = 0.27$.

Магнитный фазовый переход антиферромагнетик–парамагнетик для составов с концентрацией иттрия от 0.15 до 0.27 практически не проявляется на зависимостях $W(T)$. Однако на зависимостях первой производной от теплового

потока $dW/dT(T)$ можно выделить слабые пики, которые могут быть связаны с тепловыми эффектами при T_N . Положение этих пиков на температурной шкале показано соответствующими отметками на рис. 3. В соединении с $x = 0.15$ температура Нееля составляет 437 К, и ее значение уменьшается до 363 К с ростом концентрации иттрия в сплаве до $x = 0.27$.

На кривой ДСК соединения YMn_2Si_2 наблюдается лишь один четко выраженный λ -образный эндотермический пик при температуре 515 К. Форма пика соответствует фазовому переходу 2-го рода. Согласно данным магнитных измерений [8], нейтронографии [10] и эффекта Мессбауэра [23] эта температура практически совпадает с температурой T_N разупорядочения антиферромагнитной фазы AFil . Тепловой эффект превращения фазы AFil в парамагнитную составляет –1.5 Дж/г.

Для практических приложений особенно важны составы вблизи трикритической точки на фазовой диаграмме, в которой сходятся линии магнитных фазовых переходов ферромагнетик–антиферромагнетик, ферромагнетик–парамагнетик и антиферромагнетик–парамагнетик. В области трикритической точки магнитная структура оказывается наиболее чувствительной к приложению магнитного поля [33], что позволяет в относительно малых полях получать значительные магнитокалорические и магнитоупругие эффекты. Согласно магнитной фазовой диаграмме $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$, опубликованной в [23], трикритическая точка примерно соответствует концентрации иттрия $x = 0.3$.

Кривые ДСК и первые производные сигнала ДСК по температуре соединения $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Mn}_2\text{Si}_2$

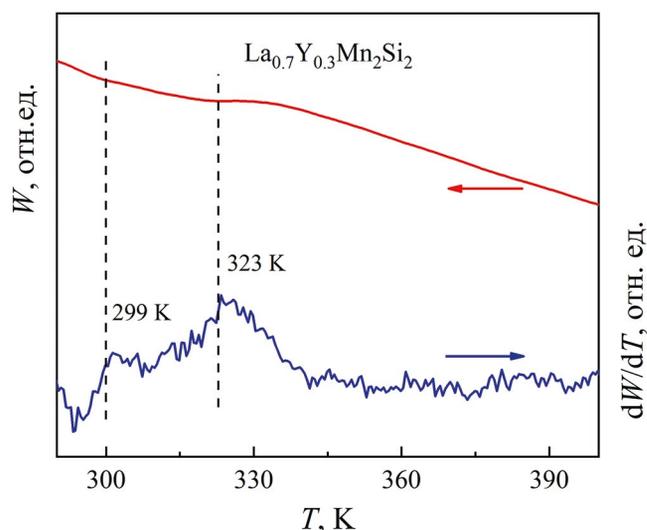


Рис. 4. Кривые ДСК и первые производные ДСК-сигнала по температуре соединения $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Mn}_2\text{Si}_2$.

приведены на рис. 4. На зависимости $W(T)$ видны слабые перегибы в области температур 295–330 К. На температурной зависимости первой производной от теплового потока $dW/dT(T)$ эти перегибы проявляются в форме двух пиков, что позволяет выделить две температуры перехода: 299 К и 323 К. Логично было бы пик при 299 К связать с магнитным фазовым переходом между ферромагнитной и антиферромагнитной фазами. Однако данные магнитных измерений [8, 34] однозначно указывают на антиферромагнитное состояние $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ во всем температурном интервале магнитного упорядочения. Учитывая данные нейтронной дифракции [20], можно предположить, что пик при 299 К соответствует переходу из фазы AFil в фазу AFI (либо AFmc), а пик при 323 К – переходу из фазы AFI (либо AFmc) в парамагнитную фазу. Для уточнения типа магнитных структур необходимо проведение нейтрон-дифракционного исследования. Следует отметить, что переход между двумя антиферромагнитными фазами ранее не фиксировали в интерметаллидах RMn_2Si_2 .

Магнитная фазовая диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$, полученная по результатам исследования ДСК в данной работе, приведена на рис. 5. На этом же рисунке представлены значения температур магнитных фазовых переходов, полученных из измерений магнитной восприимчивости и намагниченности [8, 15], нейтронной дифракции [10, 13, 20] и эффекта Мессбауэра [23]. Видно, что определенные нами значения температур перехода из ферромагнитной фазы Fmc в антиферромагнитную AFI при $x < 0.3$, а также температуры разупорядочения антиферромагнитных фаз находятся в разумном согласии с результата-

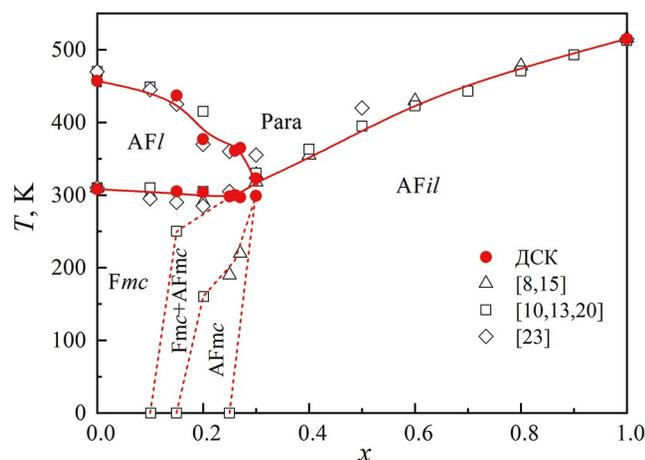


Рис. 5. Магнитная фазовая диаграмма системы $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$, построенная на основе исследования ДСК, а также на основе литературных данных по магнитной восприимчивости [8, 15], нейтронной дифракции [10, 13, 20] и эффекта Мессбауэра [23].

ми предыдущих исследований. Небольшое отличие температур T_c , определенных из исследования эффекта Мессбауэра, по-видимому, связано с тем, что мессбауэровские эксперименты были выполнены на образцах, в которых часть марганца была замещена изотопом ^{57}Fe .

Часть магнитной фазовой диаграммы при $x < 0.3$ и $T < 300$ К построена только качественно на основе литературных данных и нуждается в уточнении. Сосуществование ферро- и антиферромагнитной фаз, вероятно, связано с локальной флуктуацией состава сплава и чрезвычайно высокой чувствительностью обменных взаимодействий к изменению межатомного расстояния. Наличие в образцах обменных взаимодействий разного знака может приводить к возникновению состояния спинового стекла и/или фрустрированного магнитного состояния, что проявляется в магнитных измерениях [8, 9], а также приводит к уширению мессбауэровских спектров [23]. Для понимания причин изменений обменных взаимодействий в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ оказываются полезными и исследования электронной структуры с использованием фотоэмиссионной спектроскопии [35]. Для уточнения магнитной фазовой диаграммы необходимо проведение измерений магнитных свойств и нейтронной дифракции составов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ вблизи трикритической точки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые предпринята попытка определения температур магнитных фазовых переходов в соединениях RMn_2Si_2 методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В качестве объекта исследования выбрана система $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$, в которой ранее методом дифракции нейтронов были обнаружены четыре магнитоупорядоченные фазы. Имеющиеся данные о температурном интервале стабильности этих структур позволили связать отдельные пики на кривых ДСК с магнитными фазовыми переходами в системе.

Установлено, что температуры фазовых переходов от скошенной ферромагнитной структуры Fmc к слоистой антиферромагнитной структуре AFI и от межплоскостной антиферромагнитной слоистой структуры AFil в парамагнитное состояние очень хорошо могут быть определены в экспериментах ДСК. На кривых ДСК наблюдаются ярко выраженные λ -образные эндотермические пики. Абсолютная величина теплового эффекта при этих переходах составляет 0.4–1.5 Дж/г.

Магнитные фазовые переходы из слоистой антиферромагнитной структуры AFI в парамаг-

нитное состояние для составов с $x < 0.3$ практически не проявляются на температурных зависимостях сигнала ДСК, но достаточно четко прослеживаются на зависимостях первой производной от теплового потока по температуре.

Для состава $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Mn}_2\text{Si}_2$, наиболее близко по концентрации расположенного к трикритической точке фазовой диаграммы, на температурной зависимости первой производной от теплового потока обнаружены два близко расположенных пика, один из которых предположительно может быть связан с фазовым переходом между двумя антиферромагнитными фазами: AFil и AFI (либо AFmc). Такие переходы ранее не регистрировали в соединениях RMn_2Si_2 .

Магнитная фазовая диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$, полученная по результатам исследования ДСК, совпадает с фазовыми диаграммами, построенными по литературным данным. Следовательно, дифференциальная сканирующая калориметрия является легко доступным методом, который может быть использован для точного определения температур магнитных фазовых переходов, наблюдаемых в интерметаллидах RMn_2Si_2 .

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-12-00265, <https://rscf.ru/project/23-12-00265/>, ИФМ УРО РАН). Калориметрические исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УРО РАН.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ban Z., Sikirca M. The crystal structure of ternary silicides ThM_2Si_2 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu) // *Acta Cryst.* 1965. V. 18. P. 594–599.
2. Shatrak M. ThCr_2Si_2 structure type: the “perovskite” of intermetallics // *J. Solid State Chem.* 2019. V. 272. P. 198–209.
3. Fang C., Li G., Wang J., Hutchison W.D., Ren Q.Y., Deng Z., Ma G., Dou S., Campbell S.J., Cheng Z. New insight into magneto-structural phase transitions in layered TbMn_2Ge_2 -based compounds. *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 45814–14.
4. Sapkota A., Ueland B.G., Anand V.K., Sangeetha N.S., Abernathy D.L., Stone M.B., Niedziela J.L., Johnston D.C., Kreyssig A., Goldman A.I., McQueeney R.J. Effective one-dimensional coupling in the highly frustrated square-lattice itinerant magnet $\text{CaCo}_{2-y}\text{As}_2$ // *Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 119. P. 147201–5.
5. Szytuła A., Leciejewicz J. Magnetic properties of ternary intermetallic compounds of the RT_2X_2 type // *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* / Ed. by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring. Elsevier Sci. Publ. Amsterdam. 1989. V. 12. Ch. 83. P. 133–211.
6. Szytuła A. Magnetic properties of ternary intermetallic rare-earth compounds // *Handbook of magnetic materials* / Ed. by K.H.J. Buschow. Elsevier Sci. Publ. Amsterdam. 1991. V. 6. Ch. 2. P. 85–180.
7. Baranov N.V., Gerasimov E.G., Mushnikov N.V. Magnetism of compounds with a layered crystal structure // *Phys. Met. Metal.* 2011. V. 112. No. 7. P. 711–744.
8. Sampathkumaran E.V., Chaughule R.S., Gopalakrishnan K.V., Malik S.K., Vijayaraghavan R. Magnetic properties of the $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ system // *J. Less-Common Met.* 1983. V. 92. P. 35–40.
9. Chaughule R.S., Radhakrishnamurty C., Sampathkumaran E.V., Malik S.K., Vijayaraghavan R. AC magnetic susceptibility and hysteresis studies on $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ intermetallic compounds // *Mat. Res. Bull.* 1983. V. 18. P. 817–821.
10. Ijjaali I., Venturini G., Malaman B., Ressouche E. Neutron diffraction study of the $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ solid solution ($0 \leq x \leq 1$) // *J. Alloys Compounds.* 1998. V. 266. P. 61–70.
11. Venturini G., Welter R., Ressouche E., Malaman B. Neutron diffraction study of $\text{Nd}_{0.35}\text{La}_{0.65}\text{Mn}_2\text{Si}_2$: A SmMn_2Ge_2 -like magnetic behaviour compound // *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. V. 150. P. 197–212.
12. Hofmann M., Campbell S.J., Kennedy S.J., Zhao X.L. A neutron diffraction study of LaMn_2Si_2 (10–473 K) // *J. Magn. Magn. Mater.* 1997. V. 176. P. 279–287.
13. Hofmann M., Campbell S.J., Kennedy S.J. Competing magnetic interactions in $\text{La}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ – coexistence of canted ferromagnetism and antiferromagnetism // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. V. 19. P. 486202–9.
14. VanDover R.B., Gyorgy E.M., Cava R.J., Krajewski J.J., Felder R.J., Peck W.F. Magnetoresistance of SmMn_2Ge_2 : A layered antiferromagnet // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. P. 6134–6137.
15. Gerasimov E.G., Mushnikov N.V., Koyama K., Kanomata T., Watanabe K. Positive magnetoresistance and large magnetostriction at first-order antiferro–ferromagnetic phase transitions in RMn_2Si_2 compounds // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2008. V. 20. P. 445219–6.
16. Mushnikov N.V., Gerasimov E.G. Magnetostriction of $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ compound // *J. Alloys Compounds.* 2016. V. 676. P. 74–79.
17. Emre B., Dincer I., Elerman Y., Aksoy S. An investigation of magnetocaloric effect and its implementation in critical behavior study of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ compounds // *Solid State Sci.* 2013. V. 22. P. 1–7.
18. Mushnikov N.V., Gerasimov E.G., Terentev P.B., Gaviko V.S., Yazovskikh K.A., Aliev A.M. Magnetic phase transitions and magnetocaloric effect in layered intermetallic $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ compound // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 440. P. 89–92.
19. Gerasimov E.G., Umetsu R.Y., Mushnikov N.V., Fujita A., Kanomata T. Magnetic anisotropy of $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$

- compound // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. V. 19. P. 486202–9.
20. Kennedy S.J., Kamiyama T., Oikawa K., Campbell S.J., Hofmann M. Mixed magnetic phases in $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ – high resolution diffraction // *Appl. Phys. A.* 2002. V. 74. Suppl. P. S880–S882.
 21. Nowik I., Levi Y., Felner I., Bauminger E.R. New multiple magnetic phase transitions and structures in RMn_2X_2 , X = Si or Ge, R = rare earth // *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. V. 147. P. 373–384.
 22. Nowik I., Felner I., Bauminger E.R. A non-magnetic Fe probe of multiple magnetic phase transitions in $\text{RMn}_2\text{Si}_2\text{Ge}_x$, R = rare earth // *Il Nuovo Cimento.* 1996. V. 18D. P. 275–280.
 23. Campbell S.J., Cadogan J.M., Zhao X.L., Hofmann M., Li H.S. Magnetic transitions in $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ – Mössbauer investigation (4.2–520 K) // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1999. V. 11. P. 7835–7850.
 24. Подгорных С.М., Казанцев В.А., Герасимов Е.Г. Анализ магнитных вкладов в тепловое расширение соединения SmMn_2Ge_2 // *ФММ.* 2000. Т. 90. № 6. С. 49–57.
 25. Подгорных С.М., Казанцев В.А., Герасимов Е.Г. Тепловое расширение соединений RMn_2X_2 (R = Y, La, Sm; X = Si, Ge) в области перехода в магнитоупорядоченное состояние // *ФММ.* 2003. Т. 96. № 2. С. 62–67.
 26. Slaski M., Szytuła A. Specific heat of SmMn_2Ge_2 : evidence of a magnetic phase transition at T_N // *J. Alloys Compounds.* 2004. V. 363. P. L12–L13.
 27. Kervan S., Kılıç A., Gencer A. AC susceptibility, XRD and DSC studies of $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ silicides // *Physica B: Condens. Matter.* 2004. V. 344. P. 195–200.
 28. Kervan S., Kılıç A., Aksu E., Gencer A. Magnetic behavior in $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ silicides by XRD, DSC and AC susceptibility measurements // *Phys. Stat. Sol. (b).* 2005. V. 242. P. 3195–3200.
 29. Lin S.D., Chen X.L., Wang J., Zhu C.F., Rong M.H., Rao G.H., Zhou H.Y. Magnetic properties and magnetocaloric effect of $\text{Nd}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ alloy // *Advanced Mater. Research.* 2017. V. 1142. P. 47–52.
 30. Gerasimov E.G., Kurkin M.I., Korolyov A.V., Gaviko V.S. Magnetic anisotropy and ferro-antiferromagnetic phase transition in LaMn_2Si_2 // *Phys. B.* 2002. V. 322. P. 297–305.
 31. Illers K.H. Die Ermittlung Des Schmelzpunktes von Kristallinen Polymeren Mittels Wärmeflusskalorimetrie (DSC) // *Europ. Polymer J.* 1974. V. 10. P. 911–916.
 32. Сташкова Л.А., Мушников Н.В., Гавико В.С., Протасов А.В. Калориметрические исследования фазовых превращений в сплавах Fe–Ni // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 10. С. 1038–1045.
 33. Mushnikov N.V., Kuchin A.G., Gerasimov E.G., Terentev P.B., Gaviko V.S., Serikov V.V., Kleinerman N.M., Vershinin A.V. Magnetic phase transitions in $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$, $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$, $\text{Lu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{17}$, and $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_x\text{Al}_{0.12-x})_{13}$ intermetallic compounds // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 383. P. 196–202.
 34. Gerasimov E.G., Kanomata T. Gaviko V.S. Interrelation between electronic structure and interatomic distances for RMn_2X_2 compounds // *Physica B.* 2007. V. 390. P. 118–123.
 35. Кузнецова Т.В., Корх Ю.В., Гребенников В.И., Раздвинчик Д.И., Пономарева Е.А., Герасимов Е.Г., Мушников Н.В. Исследование электронных состояний и магнитной доменной структуры слоистых интерметаллидов $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ ($x = 0, 0.25$) методом резонансной фотоэмиссионной спектроскопии и магнитно-силовой микроскопии // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 5. С. 482–490.

Calorimetric Studies of Phase Transformations in the $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ System

L. A. Stashkova^{1,*}, E. G. Gerasimov^{1,2}, N. V. Mushnikov^{1,2}

¹M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

²Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia

*e-mail: lshreder@imp.uran.ru

Differential scanning calorimetry (DSC) is used to determine the magnetic phase transformation temperatures of the $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ ($x = 0–1$) alloys. For the compositions with x from 0 to 0.3, the temperature dependences of DSC signal exhibit λ -like endothermic effects observed near 300 K, which are related to the magnetic phase transition from the ferromagnetic to layered antiferromagnetic structure, and weak anomalies, which are observed in a temperature range of from 458 K for the composition with $x = 0$ to 323 K for the composition with $x = 0.3$ upon disordering of the layered antiferromagnetic structure. A clear endothermic peak corresponding to the disordering of interplane antiferromagnetic layered structure was found for the YMn_2Si_2 . The data obtained are used to construct the magnetic phase diagram of the $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ system in a temperature range of 270–600 K. The differential scanning calorimetry is shown to be successfully used for the determination of temperatures of various magnetic phase transformations in rare-earth intermetallic compounds.

Keywords: rare-earth intermetallic compounds, magnetic phase transitions, magnetic phase diagram, differential scanning calorimetry

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 537.613:537.622.4:537.621.4:537.876:530.182

ОСОБЫЕ ТОЧКИ СПЕКТРА ИЗЛУЧЕНИЯ ВЫТЕКАЮЩИХ
ПОВЕРХНОСТНЫХ МАГНОННЫХ ПОЛЯРОНОВ

© 2024 г. О. С. Сухорукова^{a, b}, А. С. Тарасенко^b, С. В. Тарасенко^{b, *}, В. Г. Шавров^c

^a Физико-технический факультет, Донецкий государственный университет,
ул. Университетская, 24, Донецк, 283001 Россия

^b Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 283048 Россия

^c Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, ул. Моховая, 11, корпус 7, Москва,
125009 Россия

* e-mail: s.v.tarasenko@mail.ru

Поступила в редакцию 14.11.2023 г.

После доработки 18.01.2024 г.

Принята к публикации 02.02.2024 г.

В рамках бездиссипативного подхода на примере магнитного слоя, разделяющего две полуограниченные идеальные жидкости, показано, что при приближении к точке формирования в спектре фононного излучения вытекающих поверхностных магнонных поляронов “темного” состояния (интерференционного или симметрично защищенного типа) на границе раздела с акустически менее плотной средой могут независимо обращаться в ноль как числитель, так и знаменатель входного волнового импеданса (в самой точке существования связанного состояния в континууме они обращаются в ноль одновременно). Расчет выполнен для двухподрешеточной модели антиферромагнетика, одновременно учитывающей магнитоупругое, неоднородное обменное и сверхтонкое взаимодействия. Найдены условия, при которых механизмы формирования связанных состояний в спектре фононного излучения вытекающих магнонных поляронов с участием квази-электронных или квазиядерных магнонов принципиально отличаются: эластодинамический или эластостатический.

Ключевые слова: квазиэлектронные и квазиядерные вытекающие магнонные поляроны, “темные” состояния, эластостатические магноны, особая поверхностная волна, поверхностный волновой импеданс

DOI: 10.31857/S0015323024040123, EDN: WQGTBA

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день идеи, связанные с заменой пространственного перемещения заряда и спина электронами переносом углового спинового момента распространяющейся спиновой волной (магнонным током), делают магнитные диэлектрики перспективной основой для создания широкой гаммы быстродействующих и энергоэффективных устройств спиновой электроники [1]. В рамках такого подхода каждая ветвь спектра спиновых колебаний рассматривается как отдельный канал спинового тока, а значит, в неограниченной модели магнитной среды число таких каналов связано с числом магнитных подрешеток рассматриваемого магнитного диэлектрика [2]. При этом, несмотря на широкий фронт исследований по этой тематике, до сих пор исследователи имели дело исключительно с магнонами, представляющими собой возбуждения в подсистеме электронных спинов,

распространяющиеся в магнитном диэлектрике. Вместе с тем хорошо известно, что если магнитные ядра имеют не равный нулю спин, то между спином электронной оболочки и спином ядра существует сверхтонкое взаимодействие (СТВ). Оно оказывает определяющее влияние на динамику коллективных возбуждений в подсистеме парамагнитных ядерных спинов, что позволяет говорить о связанных электронно-ядерных колебаниях [3], а значит, и о появлении в этом случае дополнительных каналов спинового тока: ядерных магнонов [4]. В последние годы наметился дальнейший прогресс в изучении этого типа магнонных возбуждений, в частности сообщали о наблюдении в легкоплоскостном антиферромагнитном (ЛП АФМ) диэлектрике как спинового эффекта Зеебека, так и спиновой накачки с участием ядерных магнонных каналов [4], что открывает новые возможности для развития АФМ спинтроники [2, 3]. При

этом возрастание с понижением температуры величины динамического СТВ (которое к тому же может еще и обменно усиливаться в некоторых классах АФМ-сред [5, 6]) позволяет рассчитывать на перспективность использования ядерных магнетонных возбуждений в широкой гамме гибридных спинтронных устройств, одновременно использующих как магнитные, так и сверхпроводящие среды [1].

Однако не только в акустоэлектронике, но и в магнетонике оптимизация условий практической реализации эффектов, связанных со спиновым током в магнитных диэлектриках, требует корректного учета роли магнетон-фононного взаимодействия и, в частности, магнетонных поляронов [7] как собственных, так и вытекающих. Роль подобных гибридных магнетон-фононных состояний в магнетоакустике слоистых магнитных сред во многом сопоставима с тем вкладом, который, согласно [8], вносят “истинные” поляроны (“электроны в фононной шубе”) в проводимость ионных кристаллов. В настоящее время особое внимание исследователей открытым волноводным структурам в спинтронике привлекает изучение динамических эффектов, обусловленных формированием в сплошном спектре излучения вытекающей волны локализованных состояний, обладающих нулевой радиационной шириной (связанных состояний в континууме (ССК)) [9]. Недавно в работе [10] на примере магнетонного слоя между двумя акустически неэквивалентными упругими полупространствами, в бездиссипативном приближении было показано, что гибридизация магнетонупругого (МУВ) и неоднородного обменного взаимодействий (НОВ) может приводить к формированию интерференционного типа ССК в спектре фононного излучения вытекающих поверхностных магнетонных поляронов. При этом магнетонные участвующие в формировании магнетонных поляронов представляли собой коллективные возбуждения в подсистеме электронных спинов. Вместе с тем до сих пор оставалось непонятным, есть ли отличия в формировании ССК (интерференционного или симметрично защищенного типа, согласно классификации [9]) в поле акустического излучения вытекающих магнетонных поляронов на основе не квазиэлектронных, а квазиядерных магнетонов. Хорошо известно [3], что в магнетиках взаимодействие ядерных магнетонов с решеткой возможно только через подсистему электронных спинов. При этом следует учитывать, что в обменно коллинеарных АФМ в спектре спиновых волн эффекты как линейного магнетонупругого, так и сверхтонкого взаимодействий обменно усиливаются,

а частоты и волновые вектора, отвечающие магнетоакустическому резонансу с участием квазиэлектронных или квазиядерных спин-волновых возбуждений, могут сильно отличаться по величине [3, 5]. Наконец, вклад СТВ в магнетонный спектр как электронных, так и ядерных спинов резко возрастает с понижением температуры. Ответ на эти вопросы на примере структуры с одним открытым каналом фононного излучения и является целью предлагаемого сообщения.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В качестве примера рассмотрим магнетонный слой толщиной $2d$ и с вектором нормали к плоскости границы раздела $\mathbf{q} \parallel OY$, находящийся в идеальной жидкости, для которой потенциал смещений $\tilde{\varphi}$, плотность $\tilde{\rho}$, модуль сжатия $\tilde{\lambda}$, вектор смещения $\tilde{\mathbf{u}}$, тензор напряжений $\tilde{\sigma}$, волновой вектор $\tilde{\mathbf{k}}$ и частота ω связаны соотношениями [11]:

$$\tilde{\mathbf{u}} = \nabla \tilde{\varphi}, \quad \mathbf{q}\sigma\mathbf{q} = -\tilde{\rho} \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}}{\partial t^2}, \quad \tilde{\mathbf{k}}^2 = \frac{\tilde{\rho}}{\tilde{\lambda}} \omega^2. \quad (1)$$

В качестве конкретного примера магнетонной среды рассмотрим двухподрешеточную ($|\mathbf{M}_1| = |\mathbf{M}_2| = M_0$, $\mathbf{M}_{1,2}$ — намагниченности подрешеток) модель обменно коллинеарного центросимметричного ЛП АФМ с изотропными сверхтонким, упругим, магнетонупругим и неоднородным обменным взаимодействиями, существование ядерных спинов волн в которой уже многократно подтверждено [3]. Плотность термодинамического потенциала в терминах векторов ферро- ($\mathbf{m} = (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2)/2M_0$) и антиферромагнетизма ($\mathbf{l} = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)/2M_0$) для подсистемы электронных спинов можно представить как [3, 5, 12]:

$$F = M_0^2 \left(\frac{\delta}{2} \mathbf{m}^2 - \frac{b}{2} l_z^2 + \frac{a}{2} l_x^2 + \frac{\alpha}{2} (\nabla \mathbf{l})^2 + A \mathbf{l} \cdot \mathbf{l}_n - 2\mathbf{m} \cdot \mathbf{h} \right) + \gamma M_0^2 l_i l_k u_{ik} + \frac{\lambda}{2} u_{ii}^2 + \mu u_{ik}^2, \quad |a| \gg |b|, \quad (2)$$

где δ , α , $a > 0$, b — константы однородного и неоднородного обмена, двухосной магнетонной анизотропии, γ и A — константы магнетонупругого и сверхтонкого взаимодействий, \mathbf{l}_n — вектор АФМ в подсистеме ядерных спинов, M_0 — намагниченность насыщения подрешеток \mathbf{M}_i , λ, μ — коэффициенты Ламэ. Если $b > 0$ (OZ — ось легкого намагничивания), то в состоянии равновесия согласно (2) $\mathbf{l} \parallel \mathbf{l}_n \parallel OZ$, $|\mathbf{m}| = 0$. В результате при $\mathbf{k} \in YZ$ или $\mathbf{k} \in YX$ возможно независимое распространение нормальных МУ-волн (а значит, и магнетонных поляронов) с вектором упругих смещений $\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{u} \perp \mathbf{a}$. Стандартная

методика расчета основывается на совместном решении основного уравнения механики сплошной среды и уравнений Ландау-Лифшица для электронных и ядерных спинов (или эффективных уравнений движения для векторов антиферромагнетизма электронных и ядерных спинов) [3, 5, 6, 12]. Для большей наглядности результатов дальнейших расчетов будем рассматривать с учетом МУВ, СТВ и НОВ взаимодействие с упругим континуумом только низкочастотной ветви магنونного спектра обсуждаемой модели ЛП АФМ (2). В этом случае соотношение для спектра нормальных магнитоакустических (МА) волн с частотой ω и произвольно ориентированным волновым вектором \mathbf{k} в неограниченной АФМ среде (2) можно представить в виде:

$$|\Lambda_{ik}(\omega, \mathbf{k}) - \rho \omega^2 I_{ik}| = 0. \quad (3)$$

Здесь I_{ik} – единичный тензор, Λ_{ik} – перенормированный тензор Кристоффеля, компоненты которого отвечают случаю упругоизотропной среды [13], но с условием, что в нем упругий модуль c_{44} заменен на эффективный следующего вида ($p \equiv 1 + \omega_T^2 / (\omega_n^2 - \omega^2)$):

$$c_{44}(\omega, \mathbf{k}) = \mu \frac{\omega_0^2 + c^2 \mathbf{k}^2 - \omega^2 p}{\omega_0^2 + \omega_{me}^2 + c^2 \mathbf{k}^2 - \omega^2 p}, \quad (4)$$

где $\omega_0 \equiv gM_0 \sqrt{\delta b}$ – индуцированная одноосной анизотропией энергия активации спиновой волны, $\omega_{me} \equiv gM_0^2 \gamma \sqrt{\delta / \mu}$ – магнитоупругая щель, $c \equiv gM_0 \sqrt{\delta \alpha}$ – скорость обменных спиновых волн в неограниченном АФМ при $\gamma = 0$, $k^2 \equiv k_y^2 + k_z^2$, $\omega_n = g_n A M_0$, $g(g_n)$ – гиромагнитное отношение для электронных (ядерных) спинов, $\omega_T \equiv g \sqrt{\delta A M_0 m_0}$.

Согласно работе [3] частоты собственных частоты колебаний в подсистемах электронных и ядерных спинов сильно отличаются по величине. На этом основании ветви магنونного спектра связанных электронно-ядерных колебаний рассматриваемого АФМ можно, даже с учетом влияния решетки, приближенно разделить на квазиэлектронную (в (4) $p \approx 1 - \omega_T^2 / \omega^2$) и квазиядерную (в (4) $p \approx \omega_T^2 / (\omega_n^2 - \omega^2)$).

В эластостатическом пределе $\omega / s_l \rightarrow 0$ из соотношений (3)–(4) следует:

$$\omega^2 p \approx \omega_0^2 + c^2 \mathbf{k}^2 + \omega_{me}^2 \left[4 \left(1 - \frac{s_l^2}{s_t^2} \right) \frac{k_y^2 k_z^2}{\mathbf{k}^4} + \frac{k_x^2}{\mathbf{k}^2} \right], \quad (5)$$

где $s_l = \sqrt{(\lambda + 2\mu) / \rho}$ ($s_t = \sqrt{\mu / \rho}$) – скорость распространения продольной (поперечной) упру-

гой волны в неограниченной немагнитной упругоизотропной среде [5, 11].

Как известно [3], волновые вектора и частоты магнитоакустического резонанса для электронной и ядерной спиновой подсистем магнетика существенно различны. Как следствие, на плоскости $\omega - h$ существуют области, внутри которых влияние решетки на динамику ядерных магненов уже можно рассматривать в эластостатическом пределе, а на динамику электронных магненов – еще нет. Другими словами, возможно, что при $p \approx \omega_T^2 / (\omega_n^2 - \omega^2)$ формула (5) уже будет справедлива, а при $p \approx 1 - \omega_T^2 / \omega^2$ еще нет, и для квазиэлектронной ветви магنونного спектра останется в силе только общее соотношение (3), (4). В более коротковолновом пределе формула (5) будет справедлива уже не только лишь для квазиядерной, но и для квазиэлектронной ветви магنونного спектра. В дальнейшем, чтобы не загромождать изложение анализом подобных частных вариантов не будем постоянно конкретизировать явный вид параметра p из (4)–(5).

“ТЕМНЫЕ” СОСТОЯНИЯ В СПЕКТРЕ ИЗЛУЧЕНИЯ ВЫТЕКАЮЩИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ МАГНОННЫХ ПОЛЯРОНОВ

В соответствии с теорией волновых процессов в слоистых средах [11] полученные дисперсионные соотношения (3)–(5) можно использовать для определения зависимости $(\mathbf{k}\mathbf{q})$ от внешних параметров: частоты ω и продольного волнового числа h ($h \equiv (\mathbf{k}\mathbf{b})$). Здесь \mathbf{b} – единичный вектор вдоль линии пересечения границы раздела магнитной и немагнитной сред и плоскости падения волны с нормалью \mathbf{a} (т.е. $\mathbf{b} = [\mathbf{q}\mathbf{a}]$). Если ϑ – угол между \mathbf{a} и направлением равновесного вектора антиферромагнетизма $\mathbf{l}_0 \parallel OZ$, то, согласно (3)–(5), для рассматриваемой модели АФМ среды (2) такое характеристическое уравнение – полином четвертой степени относительно $\eta^2 \equiv -(\mathbf{k}\mathbf{q})^2 > 0$ с корнями $\eta_j^2(\omega, h)$, $j = 1 \div 4$, т.е. $\mathbf{k} = i\eta\mathbf{q} + h\mathbf{b}$. Как следствие, пространственную структуру вектора упругих смещений \mathbf{u} и трех компонент тензора упругих напряжений, определяемых как $\sigma_{\mathbf{q}}$, для слоя АФМ среды (2)–(5) можно представить как:

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &= \sum_{j=1}^4 \mathbf{U}^{(j)} (A_j c_j + B_j s_j), \\ &= \sum_{j=1}^4 \sigma^{(j)} (A_j c_j + B_j s_j) e_j, \\ e_j &\equiv \exp(\eta_j y) \exp[i\psi]. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь A_j и $\mathbf{U}^{(j)}$ ($\sigma^{(j)}$) – соответственно амплитуда и векторы поляризации, отвечающие парциальной волне e_j , $c_j \equiv ch(\eta_j d)$, $s_j \equiv sh(\eta_j d)$, $\psi \equiv k_x x + k_z z - \omega t$.

Согласно модели формирования интерференционных ССК, предложенной в работе [14], число открытых каналов излучения должно быть меньше числа взаимодействующих резонаторов. В связи с этим остановимся на следующей системе межслоевых граничных условий в рассматриваемой гетероструктуре:

$$\begin{aligned} \sigma_{yy} &= \tilde{\sigma}_{yy}^{\pm}, \quad u_y = \tilde{u}_y^{\pm}, \\ \sigma_{xy} &= 0, \quad \sigma_{yz} = 0, \quad l_y = 0, \quad y = \pm d. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь индексами \pm обозначены величины, относящиеся к жидкости, занимающей по отношению к рассматриваемому магнитному слою верхнее ($y > d$) и нижнее ($y < -d$) полупространства, соответственно. В этом случае, используя, как и в [10, 11], часть межслоевых граничных условий, отвечающих закрытым каналам рассеяния, можно с учетом (7) представить (6) как

$$\begin{pmatrix} u_y \\ \sigma_{yy} \end{pmatrix}_y = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} \\ Q_{21} & Q_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

В результате для рассматриваемой магнитоакустической (МА) конфигурации структура матрицы перехода рассматриваемого магнитного слоя толщиной $2d$ с учетом (3) принимает вид:

$$\begin{pmatrix} u_y \\ \sigma_{yy} \end{pmatrix}_{y=d} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_y \\ \sigma_{yy} \end{pmatrix}_{y=-d}, \quad (9)$$

где

$$\overline{\overline{T}} = \overline{\overline{Q}}(y=d)\overline{\overline{Q}}^{-1}(y=-d). \quad (10)$$

Для общности предположим, что идеальные жидкие среды, занимающие по отношению к АФМ слою верхнее ($y > d$) и нижнее ($y < -d$) полупространства, не эквивалентны между собой по своим волновым свойствам. Введем соотношения для поверхностного волнового импеданса в каждой из этих сред: $\tilde{Z}_+ \equiv \overline{\overline{q\tilde{\sigma}_+}}/\tilde{u}_+$, $\tilde{Z}_- \equiv \overline{\overline{q\tilde{\sigma}_-}}/\tilde{u}_-$. В этом случае отвечающее краевой задаче (8) дисперсионное соотношение для спектра распространяющихся вдоль рассматриваемого слоя ЛП АФМ (8)–(10) как собственных, так и несобственных МА-возбуждений с учетом МУВ, НОВ и СТВ и введенных выше обозначений можно представить как

$$(T_{11} - iT_{12}\tilde{Z}_-)i\tilde{Z}_+ - T_{21} + iT_{22}\tilde{Z}_- = 0. \quad (11)$$

Если в обеих жидких средах одновременно ($\text{Re}\{\tilde{Z}_{\pm}\} = 0$, $\text{Im}\{\tilde{Z}_{\pm}\} \neq 0$, т.е. в этих полупространствах распространяются эванесцентные акустические волны, то (11) описывает рассчитанный при одновременном учете МУВ, НОВ и СТВ спектр собственных объемных МА волн, распространяющихся вдоль слоя ЛП АФМ (2)–(11). В частности, если в (11) одновременно $\tilde{Z}_{\pm}^{-1} \rightarrow 0$, что отвечает следующему набору граничных условий на обеих поверхностях рассматриваемого АФМ-слоя:

$$\sigma_{xy} = 0, \quad \sigma_{yz} = 0, \quad u_y = 0, \quad l_y = 0, \quad y = \pm d, \quad (12)$$

то соответствующий (3), (4), (12) спектр таких собственных МА волн может быть получен в виде:

$$\begin{aligned} D_v(\omega, h, \vartheta) &\equiv |\Lambda_{ik}(\omega, \mathbf{k}) - \rho\omega^2 I_{ik}| = 0, \\ c_{44}(\omega, \mathbf{k}) &= \frac{\omega_0^2 + c^2 \mathbf{k}^2 - \omega^2 p}{\omega_0^2 + \omega_{me}^2 + c^2 \mathbf{k}^2 - \omega^2 p}, \\ k_x &= h \cos \vartheta, \quad k_z = h \sin \vartheta, \quad \mathbf{l}_0 \parallel OZ, \\ k_y &= k_v \equiv \pi v / 2d, \quad v = 1, 2, \dots, \end{aligned} \quad (13)$$

что в эластостатическом пределе $\omega/s_l \rightarrow 0$ дает:

$$\begin{aligned} \omega^2 p &\approx \omega_0^2 + c^2(h^2 + k_v^2) + \\ &+ \omega_{me}^2 \left[4 \left(1 - \frac{s_l^2}{s_t^2} \right) \frac{k_v^2 h^2 \sin^2 \vartheta}{(h^2 + k_v^2)^2} + \frac{h^2 \cos^2 \vartheta}{h^2 + k_v^2} \right]. \end{aligned} \quad (14)$$

Пусть теперь сочетание ω и h таково, что хотя бы в одном из полупространств имеется уходящая на бесконечность звуковая волна ($\text{Re}\{\tilde{Z}_+ + \tilde{Z}_-\} \neq 0$). В этом случае (11) описывает, с учетом (3)–(10), спектр несобственных (вытекающих) объемных МА-волн. Даже без учета внутренней диссипации такие магнито-фонные возбуждения имеют конечную ширину линии вследствие радиационных потерь (генерация в жидкой среде объемных акустических волн, уносящих энергию на бесконечность). Что касается появления на фоне сплошного спектра излучательных МА-мод (11) “темных” состояний, то необходимо наличие таких сочетаний частоты ω и продольного волнового числа h , при которых и действительная, и мнимая части дисперсионного соотношения (11) одновременно обращаются в ноль. Пользуясь введенными выше обозначениями (8)–(10), это условие можно представить в виде:

$$(|Q_{21}| + |Q_{11}|)(|Q_{22}| + |Q_{12}|) = 0. \quad (15)$$

Для обсуждаемой МА-конфигурации и магнитной слоистой гетероструктуры на плоскости внешних параметров “ $\omega - h$ ” точки, отвечающие ССК в спектре рассматриваемых вытекающих поверхностных магнанных поляронов, определяются, согласно (3)–(5), (8)–(10), (13)–(15), как

$$\left(|c_v| + |c_p|\right) \times \left(|s_v| + |s_p|\right) = 0, \quad (16)$$

$$v, \rho = 1, 2, \dots \quad v \neq \rho.$$

Откуда с учетом (13) получим:

$$D_v(\omega, h, \vartheta) = D_\rho(\omega, h, \vartheta),$$

$$D_v(\omega, h) \equiv D_\rho\left(\omega, k_y = \frac{\pi v}{2a}, 0 \leq \vartheta \leq \pi/2\right). \quad (17)$$

При этом соотношение (16), (17) означает, что ССК отвечают точки вырождения дисперсионных ветвей спектра распространяющихся объемных МА-волн (13)–(14), у которых пространственное распределение вдоль $\mathbf{q} \parallel OY$ нормальной к поверхности компоненты вектора упругих смещений симметрично или антисимметрично относительно срединной плоскости ($y = 0$) рассматриваемого АФМ-слоя.

Согласно классификации [9], из (11), (15)–(17) следует, что при $\vartheta = 0$ имеют место ССК симметрично защищенного типа с $(\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}) \perp \mathbf{l}_0$, для которых

$$D_v(\omega, \mathbf{k}, \vartheta = 0) \equiv \omega_0^2 + c^2(h^2 + k_v^2) - p\omega^2 + \omega_{me}^2 \frac{h^2 - \omega^2/s_r^2}{h^2 + k_v^2 - \omega^2/s_r^2}. \quad (18)$$

Что касается МА-конфигурации с $0 < \vartheta \leq \pi/2$, то в этом случае, согласно (13), (14), (16), (17), в фононном спектре излучения вытекающих поверхностных магнанных поляронов формируются ССК интерференционного типа [9, 14]. В этом случае ССК представляют собой точки вырождения рассчитанного с учетом МУВ, НОВ и СТВ-спектра объемных волноводных МА-мод с $\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$, распространяющихся вдоль АФМ-слоя с граничными условиями (12).

С точки зрения вклада решетки в формирование указанных типов ССК в спектре излучения вытекающих объемных магнанных поляронов и следуя терминологии [15], можно выделить эластодинамический [16] и эластостатический [17] режимы. Первый отвечает формированию ССК (как интерференционного, так и симметрично защищенного типа) в тех частях плоскости $\omega - h$, которые отвечают условию

$$s_r^2 h^2 < \omega^2, \quad (19)$$

т.е. согласно (3), (13), (17) речь идет о взаимодействии обменных магнонов и объемных упругих спиновых волн [10]. Для эластостатического режима формирования ССК тех же типов условие (19) меняется на обратное. В этом случае имеется в виду взаимодействие обменных магнонов и эластостатических спиновых волн [17]. Для реализации такого режима формирования ССК АФМ (2) должен быть низкотемпературным ($s_r > c$ [6]). С учетом проведенного выше обсуждения соотношений (3)–(5), это означает, что на плоскости внешних параметров “ $\omega - h$ ” имеются такие области, внутри которых эластостатический режим формирования “темных” состояний в спектре излучения существует только для вытекающих магнанных поляронов на основе квазиядерных спин-волновых возбуждений.

Согласно (13), (16), (17), в случае эластодинамического механизма формирования ССК интерференционного типа в спектре излучения вытекающих поверхностных магнанных поляронов при фиксированных значениях $v, \rho = 1, 2, \dots$ ($v \neq \rho$) представляют собой два типа точек вырождения дисперсионных кривых, определяемых (13), (17), (19). Первый тип возможен уже без учета МУВ и отвечает узлам сетки Миндлина, используемой при анализе спектра упругих колебаний свободного упругого немагнитного слоя. Второй тип точек ССК – точки пересечения дисперсионных кривых, отвечающих распространяющимся объемным волноводным модам спектра эласто-обменных МУ-волн АФМ-слоя с учетом (12), (13) [16]. При этом для заданных $v \neq \rho$ ($v, \rho = 1, 2, \dots$) точка вырождения спектров мод – одна. Если речь же идет о формировании ССК интерференционного типа (при $0 < \vartheta \leq \pi/2$) по эластостатическому механизму (вне условий (19)), то для них из (14), (16) – (17) получаем:

$$\left|D_{ik}^v(\omega, h, 0 < \vartheta \leq \pi/2)\right| = 0,$$

$$D_{ik}^v(\omega, h, 0 < \vartheta \leq \pi/2) \equiv \left|\Lambda_{ik}(h, 0 < \vartheta \leq \pi/2)\right| = 0, \quad (20)$$

$$c_{44}(\omega, h, k_v, \vartheta) \equiv \frac{\omega_0^2 + c^2(h^2 + k_v^2) - \omega^2 p}{\omega_0^2 + \omega_{me}^2 + c^2(h^2 + k_v^2) - \omega^2 p}$$

откуда уже в частном случае $\vartheta = \pi/2$ следует:

$$\omega^2 p \approx \omega_0^2 + c^2(h^2 + k_v^2) + \omega_{me}^2 \left(1 - \frac{s_r^2}{s_l^2}\right) \frac{4k_v^2 h^2}{(h^2 + k_v^2)^2}. \quad (21)$$

Как показывает анализ (20)–(21) при фиксированных значениях $v, \rho = 1, 2, \dots$ ($v \neq \rho$), в слу-

чае (16)–(17) для ССК интерференционного типа возможно одновременное существование на плоскости $\omega - h$ двух точек вырождения дисперсионных кривых (21).

Отметим, что указанные выше и эластодинамический, и эластостатический режимы формирования ССК в спектре излучательных магнотных поляронов рассматриваемой слоистой структуры являются проявлением эффекта многолучевого преломления (отражения) со сменой или без смены полости поверхности рефракции соответственно при взаимодействии объемных МА волн с границей раздела магнитной и немагнитной сред [17].

Подчеркнем, что все полученные выше соотношения никак не зависят от конкретного вида поверхностных волновых импедансов немагнитных сред окружающих слой (\tilde{Z}_{\pm}). Поэтому найденные выражения для спектров ССК как интерференционного, так и симметрично защищенного типов (15)–(17) остаются справедливы как для спектра отражения, так и для спектра прохождения падающей извне на магнитный слой плоской объемной упругой волны.

ЭФФЕКТЫ ОТРАЖЕНИЯ В ОКРЕСТНОСТИ “ТЕМНЫХ” СОСТОЯНИЙ

Убедимся, что полученные выше соотношения действительно отвечают ССК в фоновом спектре излучения вытекающих поверхностных магнотных поляронов (не взаимодействуют с объемной упругой волной в жидкости, отвечающей открытому каналу излучения). Рассмотрим условия отражения объемной акустической волны, падающей из жидкости на поверхность АФМ-слоя в рассматриваемой МА-конфигурации: $\tilde{\lambda}_+ h / \tilde{\rho}_+ < \omega < \tilde{\lambda}_- h / \tilde{\rho}_-$. Согласно [11], с учетом соотношений для поверхностного акустического импеданса в немагнитных средах, для амплитудного коэффициента отражения плоской объемной волны, падающей из верхнего полупространства на поверхность рассматриваемого магнитного слоя, получим:

$$V = \frac{i\tilde{Z}_+ + Z_{in}}{i\tilde{Z}_+ - Z_{in}}, \quad Z_{in} \equiv \frac{T_{21} + T_{22}\tilde{Z}_-}{T_{11} + T_{12}\tilde{Z}_-}. \quad (22)$$

Поскольку структура спектра как собственных, так и несобственных возбуждений рассматриваемой слоистой структуры определяется (11), то несложно видеть, что для формирования “темного” состояния необходимо, чтобы в (22) одновременно выполнялось $Z_{in}(\omega, h) = 0$ и $Z_{in}^{-1}(\omega, h) = 0$.

В результате, при заданном ω , при приближении к точке ССК (16)–(17) как симметрично

защищенного типа (при $\vartheta = 0$), так и интерференционного (при $0 < \vartheta \leq \pi/2$), структура входного поверхностного волнового импеданса в (22), согласно [10, 11], принимает вид:

$$Z_{in} \approx C \frac{h - h_N(\omega)}{h - h_D(\omega)}, \quad C(\omega, h) \propto \text{const}. \quad (23)$$

Таким образом, в условиях ПВО и числитель, и знаменатель входного поверхностного импеданса в (22)–(23) могут независимо обращаться в ноль. В каждом из этих случаев для вытекающего поверхностного магнотного полярона мгновенный поток энергии через границу раздела $y = d$ между магнитной и немагнитной, акустически менее плотной средой строго равен нулю в любой момент времени. В соответствии с терминологией, предложенной в [10, 18], те сочетания ω и h , при которых в (23) в условиях ПВО $Z_{in} = 0$, будем называть законом дисперсии особой поверхностной волны (ОПВ) первого типа, а если $Z_{in}^{-1} = 0$ – ОПВ второго типа. Важным обстоятельством является тот факт, что по мере приближения в точке формирования ССК и числитель, и знаменатель входного поверхностного импеданса в (22) стремятся к нулю независимо, но в точке, отвечающей на плоскости внешних параметров ω и h “темному” состоянию, обращаются в ноль одновременно ($|h_N - h_D| \rightarrow 0$). При этом соотношение (22) принимает вид:

$$V = \exp\{i\varphi\}, \quad \text{tg} \frac{\varphi}{2} = \frac{Z_{in}}{\tilde{Z}_+}. \quad (24)$$

Отметим, что при $0 \leq \vartheta \leq \pi/2$, в точке формирования ССК (15)–(17) в (22)–(23) $Z_{in} \neq \tilde{Z}_-$. Указанные выше особенности в поведении входного поверхностного импеданса в (22)–(23) при изменении ω и h делают возможным “сверхусилие” незеркальных эффектов отражения первого порядка в окрестности найденных “темных” состояний (16)–(18), (20), (21), если из жидкости на поверхность магнитного слоя падает квазиплоская объемная акустическая волна [10]. В этом случае величина продольного смещения отраженного пучка (Δ) в плоскости падения вдоль направления \mathbf{b} (пространственный эффект Шоха) связана со структурой коэффициента отражения (22)–(24) соотношением $\Delta = -\partial\varphi/\partial h$ [11]. Расчет в частности показывает, что на плоскости внешних параметров ω и h смещение Δ достигает локального максимума на кривых, отвечающих закону дисперсии ОПВ первого или второго типа. Его величину с учетом (23)–(24) можно представить как

$$\Delta \propto \frac{2}{h_N - h_D}. \quad (25)$$

По мере приближения к точке формирования ССК величина этого максимума формально неограниченно возрастает, поскольку в соответствии с определением ССК (8)–(11), (15) в точке его формирования $|h_N - h_D| \rightarrow 0$.

Следует, однако, отметить, что в непосредственной окрестности точки ССК используемая выше схема расчета эффектов незеркального отражения, основанная на приближении квазиплоской волны, становится неприменимой без учета конечных размеров реального пучка, например, следуя методике расчета из [11]. В этом случае возможность неограниченного роста в окрестности точки ССК незеркальных эффектов первого порядка при учете конечных размеров падающего пучка будет приводить к тому, что в отраженном пучке такое резкое усиление эффектов незеркального отражения будет характерно только для тех пространственных волновых компонент, формирующих пучок, ω и h которых отвечают условию формирования ССК. Это приведет к качественной деформации огибающей отраженного пучка по сравнению с падающим, и в результате общая картина отражения в этом случае будет во многом подобна той, что имеет место при возбуждении боковой волны (см., напр. [11]). В случае падения в рассматриваемой МА-конфигурации не квазиплоской, а квазимонохроматической волны, в соотношениях (23), (25)–(26) необходимо выполнить замену $\omega \leftrightarrow h$ [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как пример рассмотрен случай плоской объемной акустической волны, падающей на поверхность магнитного слоя, разделяющего две неэквивалентные по своим волновым свойствам идеальные жидкости. Показано, что в условиях акустического ПВО в окрестности точки формирования “темных” состояний в фононном спектре излучения вытекающих поверхностных магнетонных поляронов числитель и знаменатель входного поверхностного волнового импеданса структуры “слой + полупространство” могут независимо обращаться в ноль. Эти кривые отвечают спектру особой поверхностной волны первого и второго типа соответственно. Для каждой из них мгновенный поток энергии через границу раздела “магнитной и немагнитной сред равен нулю в любой момент времени. В точке, отвечающей формированию ССК симметрично защищенного или интерференционного типов, числитель и знаменатель входного поверхностного импеданса обращаются в ноль одновременно.

Показано, что возможен как эластодинамический, так и эластостатический режимы образования ССК интерференционного типа. Для существования первого из них принципиально важен учет конечности скорости распространения упругих волн в рассматриваемой магнитной среде. Существование второго режима возможно, если у рассматриваемого антиферромагнетика температура Дебая выше температуры Нееля. В силу значительной разницы собственных частот колебаний электронных и ядерных спинов существуют такие сочетания частот и волновых векторов, при которых для вытекающих поверхностных магнетонных поляронов эластостатический режим формирования ССК с участием квазиядерных магнетонов возможен, а с участием объемных квазиэлектронных спиновых волн еще нет. Для квазиплоской волны падающей извне на рассматриваемую магнитную гетероструктуру имеется возможность неограниченного роста незеркальных эффектов фононного отражения первого порядка по мере приближения параметров этой волны к тем что характерны для ССК. Однако в непосредственной окрестности точки формирования “темного” состояния используемое предположение об узком угловом (или частотном) спектре падающей из жидкости на магнетик объемной акустической волны нарушается. Оно должно быть скорректировано, например, за счет учета формы (или длительности) падающей извне на слой неплоской волны [20]. Однако это предполагается сделать в отдельной работе.

Исследование эластостатического режима формирования ССК интерференционного типа выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №20-19-00745-П, <https://rscf.ru/project/20-19-00745/>, ФГБНУ “Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова” РАН, г. Москва). Исследование эластодинамического режима формирования ССК интерференционного типа выполнено при поддержке Минобрнауки РФ за счет государственного задания ФГБНУ “Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина”.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maekawa S., Kikkawa T., Chudo H., Ieda J., Saitoh E. Spin and spin current—From fundamentals to recent progress // *J. Appl. Phys.* 2023. V. 133 (2). P. 020902.
2. Baltz V., Manchon A., Tsoi M., Moriyama T., Ono T. and Tserkovnyak Y. Antiferromagnetic spintronics // *Rev. Mod. Phys.* 2018. V. 90. P. 015005.

3. *Туров Е.А., Петров М.П.* Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1969. 260 с.
4. *Rezende S.M.* Introduction to nuclear spin waves in ferro- and antiferromagnets // *J. Appl. Phys.* 2022. V. 132. P. 091101.
5. *Туров Е.А., Шавров В.Г.* Нарушенная симметрия и магнитоакустические эффекты в ферро- и антиферромагнетиках // *УФН.* 1983. Т. 140. № 3. С. 429–462.
6. *Ожогин В.И., Преображенский В.Л.* Ангармонизм смешанных мод и гигантская акустическая нелинейность антиферромагнетиков // *УФН.* 1988. Т. 155 (4). С. 593–621.
7. *Kamra A., Keshtgar H., Yan P., Bauer G.E.W.* Coherent elastic excitation of spin waves // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 91. P. 104409.
8. *Пекар С.И.* Исследования по электронной теории кристаллов. М.–Л.: ГТТЛ, 1951. 256 с.
9. *Azzam S.I., Kildishev A.V.* Photonic Bound States in the Continuum: from Basics to Applications // *Adv. Opt. Mater.* 2021. V. 9. P. 2001469.
10. *Гуляев Ю.В., Сухорукова О.С., Тарасенко А.С., Тарасенко С.В., Шавров В.Г.* “Суперрезонансные” состояния в спектре вытекающих поверхностных магнонных поляронов. // *ДАН.* 2022. Т. 505. № 1. С. 10–15.
11. *Бреховских Л.М.* Волны в слоистых средах. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 502 с.
12. *Тарасенко С.В.* Новые типы ядерных магновов индуцированные немагнитным покрытием поверхности магнитного кристалла // *ЖЭТФ.* 1996. Т. 110. № 4. С. 1411–1432.
13. *Такер Дж., Рэмpton В.* Гиперзвук в физике твердого тела. М.: Мир, 1975. 453 с.
14. *Friedrich H., Wintgen D.* Interfering resonances and bound states in the continuum. // *Phys. Rev. A.* 1985. V. 32 (6). P. 3231–3242.
15. *Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П.* Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 639 с.
16. *Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е.* Магнитоупругие волны в пластинах и пленках ферромагнетиков // *Изв. Вузов. Физика.* 1988. Т. 31. № 11. С. 6–23.
17. *Гуляев Ю.В., Тарасенко С.В., Шавров В.Г.* Спин-волновая акустика антиферромагнитных структур как магнитоакустических метаматериалов // *УФН.* 2011. Т. 181. № 6. С. 595–626.
18. *Гуляев Ю.В., Тарасенко С.В., Шавров В.Г.* Электромагнитный аналог вытекающей поверхностной упругой волны первого типа для уединенной границы раздела прозрачных диэлектриков // *УФН.* 2020. Т. 190. № 9. С. 933–949.
19. *Chauvat D., Emile O., Bretenaker F., Le Floch A.* Direct Measurement of the Wigner Delay Associated with the Goos-Hänchen Effect // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. P. 71–74.
20. *Бреховских Л.М., Годин О.А.* Акустика слоистых сред. М.: Наука, 1989. 414 с.

Singular Points of the Radiation Spectrum of Leaky Surface Magnon Polarons

O. S. Sukhorukova^{1,2}, A. S. Tarasenko², S. V. Tarasenko^{2,*}, V. G. Shavrov³

¹*Faculty of Physics and Technology, Donetsk State University, Donetsk, 283001 Russia*

²*Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, 283048 Russia*

³*Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 125009 Russia*

**e-mail: s.v.tarasenko@mail.ru*

Within the dissipation-free approach, for a magnetic layer separating two semi-bounded ideal fluids, it is shown that, at the point of the phonon radiation spectrum where leaky surface magnon polarons of the “dark” state are formed (of interference or symmetry-protected type) at the interface with an acoustically less dense medium, both the numerator and the denominator of the input wave impedance can independently become zero (at the very point of existence of a bound state in the continuum, they vanish simultaneously). The calculation was performed for a two-sublattice model of an antiferromagnet, which simultaneously takes into account magnetoelastic, inhomogeneous exchange, and hyperfine coupling. Conditions have been found under which the mechanisms of formation of bound states in the spectrum of phonon radiation of leaky magnon polarons involving quasi-electronic or quasi-nuclear magnons are fundamentally different: elastodynamic or elastostatic.

Keywords: quasi-electronic and quasi-nuclear leaky magnon polarons, “dark” states, elastostatic magnons, exceptional surface wave, surface wave impedance

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОПТИЧЕСКОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО ГРАНАТА

© 2024 г. В. В. Юрлов^{a, b, d, *}, К. А. Звездин^{a, b}, А. К. Звездин^{a, b, c}

^a МИРЭА – Российский технологический университет, просп. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

^b ООО Новые спинтронные технологии, ул. Большой бульвар, 30, к 1., Москва, 121205 Россия

^c Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

^d Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141700 Россия

* e-mail: yurlov.vv@phystech.edu

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 01.12.2023 г.

Принята к публикации 09.12.2023 г.

Проведен теоретический анализ переключения намагниченности в пленке феррит-граната гадолиния вследствие размагничивающего действия фемтосекундного лазерного импульса. Используя формализм Лагранжа для двухподрешеточного ферримагнетика, получены эффективные Лагранжиан, термодинамический потенциал и диссипативная функция Рэлея. Проанализирована фазовая диаграмма пленки феррита, выделены основные состояния системы. Построены диаграммы переключения намагниченности и траектории динамики параметра порядка магнетика. Проанализированы диапазоны магнитных полей, температур и величин размагничивания, для наиболее эффективного переключения намагниченности.

Ключевые слова: переключение, сверхбыстрая динамика, ферриты, феррит-гранат, температура компенсации, размагничивание

DOI: 10.31857/S0015323024040139, **EDN:** WQAGHD

ВВЕДЕНИЕ

За последние десять лет область сверхбыстрого магнетизма привлекает все большее внимание как один из многообещающих разделов современной физики конденсированного состояния [1–9]. Данная область подразумевает собой изучение отклика магнитных систем на сверхкороткие внешние воздействия, такие как лазерные импульсы или импульсы электрического тока [10]. Имея, с одной стороны, большой потенциал с фундаментальной точки зрения [3], данная область имеет и ясный практический интерес. На данный момент множество экспериментальных результатов показывают востребованность активного исследования области сверхбыстрого магнетизма, для дальнейшего применения в будущих логических запоминающих устройствах [4].

Согласно современным тенденциям, в практических отраслях имеется особый запрос на уменьшение характерного времени записи битов информации, равно как и на уменьшение общего энергопотребления запоминающих

устройств. Внедрение методов теории сверхбыстрого магнетизма отвечает на данные запросы [4, 5, 9, 11, 12]. Сверхкороткие импульсы способны быстро выводить магнитную пленку из состояния равновесия, что приводит к возможности реализации сверхбыстрой динамики [11, 12]. Особо интересными динамическими свойствами обладают антиферромагнитные и ферримагнитные материалы. Например, для некоторых ферримагнитных пленок характерно наличие температуры компенсации углового момента и намагниченности, где особенности спиновой динамики проявляются наиболее ярко [13–17]. Здесь стоит отметить выдающиеся результаты, представленные в работе [18] по переключению в TmFeO_3 , где характерное время переключения составило порядка нескольких десятков пикосекунд, а энергия переключения оценивается в 10 аДж, что достаточно близко к пределу Шеннона-фон Неймана-Ландауэра. Однако следует сказать, что переключение в данном материале наблюдали при температурах порядка 90 К вблизи температуры фазово-

го перехода. Данный факт мотивирует к поиску новых материалов, на базе которых возможна реализация подобных времен переключения и потребления энергии, но в пределах комнатных температур. Одними из возможных кандидатов для подобных исследований могут быть редкоземельные феррит-гранаты.

В рамках данной работы мы приведем исследование сверхбыстрой динамики в феррит-гранате гадолиния GdIG с кубической анизотропией, возбуждаемой размагничивающим действием фемтосекундного лазерного импульса вблизи температуры компенсации. Воспользовавшись формализмом Лагранжа для двухподрешеточного ферритмагнетика, мы получим эффективный Лагранжиан, эффективную потенциальную энергию и диссипативную функцию Рэлея магнитной пленки. Мы исследовали фазовую H – T -диаграмму ферритмагнетика, выделив основные состояния системы. В результате мы получили возможность реализации переключения намагниченности в неколлинеарной области фазовой диаграммы между восемью основными состояниями системы. Также были построены диаграммы переключения намагниченности, показывающие особенности динамики ферритмагнетика под воздействием фемтосекундного лазерного импульса вблизи температуры компенсации. Данные результаты могут быть полезны для изучения сверхбыстрой спиновой динамики в пленках феррит-гранатов.

МОДЕЛЬ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Для описания феррит-граната гадолиния вблизи температуры компенсации намагниченности воспользуемся формализмом Лагранжа для двухподрешеточного ферритмагнетика [13] в приближении макроспина. Данный подход аналогичен использованию уравнений Ландау–Лившица–Гильберта для двух подрешеток, связанных сильным обменным взаимодействием. В дальнейшем будем называть соответствующие подрешетки как редкоземельная, или f -подрешетка, и железная, или d -подрешетка. Будем полагать, что динамика магнитного момента возбуждается размагничивающим действием фемтосекундного лазерного импульса. В этом случае действие импульса приводит к изменению величины полной намагниченности феррита, что возбуждает прецессию параметра порядка из метастабильного состояния. Важно отметить, что существуют и другие эффекты, которые способны влиять на спиновую динамику вследствие действия электромагнитного импульса в пленках гранатов. Для примера можно рассмотреть фотоиндуциро-

ванную магнитную анизотропию, возникновение которой возможно в гранатах, легированных некоторыми примесями [19, 20]. В этом случае в пленке возникает дополнительный оптический вращающий момент из-за фотомагнитного эффекта, который зависит от магнитного момента пленки и напряженности электрического поля электромагнитного импульса. Также можно привести и другие примеры (обратный эффект Керра и т.п.), в рамках же данной работы мы рассмотрим лишь размагничивание пленки граната и его влияние на спиновую динамику. В общем виде Лагранжиан, потенциальная энергия и диссипативная функция Рэлея для пленки феррит граната, помещенного во внешнее магнитное поле, могут быть записаны в виде:

$$L = \frac{M_d}{\gamma} \cdot (1 - \cos \varphi_d) \dot{\varphi}_d + \frac{M_f}{\gamma} \cdot (1 - \cos \varphi_f) \dot{\varphi}_f - U(M_d, M_f, H); \quad (1)$$

$$R_{d,f} = \frac{\alpha M_{d,f}}{2\gamma} \cdot (\dot{\theta}_{d,f} + \sin^2 \theta_{d,f} \dot{\varphi}_{d,f});$$

$$U(M_d, M_f, H) = -M_d H - M_f H + \lambda M_d M_f + U_a,$$

где $M_{d,f}$ — намагниченности железной и редкоземельной подрешеток, $\varphi_{d,f}$ и $\theta_{d,f}$ — азимутальный и полярный углы железной и редкоземельной подрешеток соответственно, γ — гиромагнитное отношение, α — константа затухания Гильберта, H — внешнее магнитное поле, λ — постоянная f – d -обмена, U_a — энергия магнитной кристаллической анизотропии. Для ферритмагнитных пленок характерна соответствующая иерархия обменных взаимодействий, при этом магнитные моменты ионов железной подрешетки связаны между собой сильным обменным взаимодействием с обменным полем $H_{ex}^{d-d} \sim 10^6$ Э, взаимодействие d – f более слабое $H_{ex}^{d-f} \sim 10^5$ Э. Взаимодействие магнитных моментов редкоземельных ионов еще более слабое и имеет существенное влияние лишь вблизи низких температур. В связи с этим можно предположить, что намагниченность железной подрешетки не зависит от внешнего магнитного поля и намагничена до насыщения внутренним обменным полем. Зависимостью намагниченности от температуры d -подрешетки мы пренебрежем, в силу удаленности от температуры Кюри. Редкоземельная подрешетка в данной модели может быть рассмотрена как идеальный парамагнетик, помещенный во внешнее и обменное поле $H_{eff} = H - \lambda M_d$ [21]. В описанном выше предположении намагниченность f -подрешетки описывается функцией Бриллюэна

$$M_f(T) = M_f(0)B_J \left(\frac{gJ\mu_B H_{\text{eff}}(T)}{kT} \right),$$

где g – фактор Ланде, J – полный момент импульса f -подсистемы, μ_B – магнетон Бора, k – постоянная Больцмана. При этом мы обращаем внимание на то, что, сосредоточившись на влиянии кубической анизотропии на спиновую динамику, в данной модели мы не учитываем поликристалличность, магнитостатическое взаимодействие и иные дефекты магнитной пленки. Вопрос о представленных в работе данных является открытым и требует отдельного изучения. Будем полагать, что магнитное поле направлено вдоль оси [001] магнитной пленки. Спиновая динамика системы описывается уравнениями Эйлера–Лагранжа:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) - \frac{\partial L}{\partial q} = - \frac{\partial R}{\partial q},$$

где $q = \theta_{d,f}$ и $\dot{q} = \dot{\varphi}_{d,f}$. Принимая во внимание близость к температуре компенсации, перепишем выражение (1), перейдя от полярного и азимутального угла каждой из магнитных подрешеток к соответствующим углам θ и φ единичного вектора антиферромагнетизма $\mathbf{L} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$. Для этого рассмотрим квази-антиферромагнитное приближение, допускающее малый скос магнитных подрешеток, при котором справедливо:

$$\begin{aligned} \theta_1 &= \theta - \varepsilon, \theta_2 = \pi - \theta - \varepsilon; \\ \varphi_1 &= \varphi - \beta, \varphi_2 = \pi + \varphi + \beta, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\varepsilon, \beta \ll 1$ – некоторые малые параметры. В результате, раскладывая исходный Лагранжиан (1) в ряд Тейлора до слагаемых второго порядка, мы получим:

$$\begin{aligned} L &= -\frac{m}{\gamma} \dot{\varphi} \cos \theta - \frac{M}{\gamma} \sin \theta (\dot{\varphi} \varepsilon - \beta \dot{\theta}) + \\ &+ mH \cos \theta + M H \varepsilon \sin \theta - \\ &- \frac{\delta}{2} \cdot (-1 + \varepsilon^2 + \beta^2 \sin^2 \theta) - U_a, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} L_{\text{eff}} &= \frac{\chi_{\perp}}{2} \left(\frac{\dot{\theta}}{\bar{\gamma}_{\text{eff}}} \right)^2 + m \cos \theta \left(H - \frac{\dot{\varphi}}{\bar{\gamma}} \right) + \frac{\chi_{\perp}}{2} \sin^2 \theta \left(H - \frac{\dot{\varphi}}{\bar{\gamma}_{\text{eff}}} \right)^2 - U_a; \\ R_{\text{eff}} &= \frac{\alpha_{\text{eff}} M}{2\gamma_{\text{eff}}} \cdot (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2); \end{aligned} \quad (6)$$

$$U_{\text{eff}} = -mH \cos \theta - \frac{\chi_{\perp}}{2} H^2 \sin^2 \theta + U_a;$$

$$\alpha_{\text{eff}} = \bar{\alpha} m / (m - m_0), \gamma_{\text{eff}} = \bar{\gamma} m / (m - m_0);$$

$$\bar{\gamma}_{\text{eff}} = \bar{\gamma} (1 - m m_0 / M^2)^{-1}, \bar{\alpha} = (\alpha_f \gamma_f + \alpha_d \gamma_d) / 2(\gamma_f + \gamma_d);$$

$$1 / \bar{\gamma} = (1 / \gamma_f + 1 / \gamma_d) / 2, m_0 = M(\gamma_d - \gamma_f) / (\gamma_d + \gamma_f),$$

где $m = M_f - M_d$, $M = M_f + M_d$, $\delta = 2 \lambda M_f M_d$. Записав уравнения Эйлера–Лагранжа для малых параметров, мы можем разрешить эти уравнения относительно ε и β и записать выражение для данных углов:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= -\frac{M}{\gamma \delta} \dot{\varphi} \sin \theta, \\ \beta &= \frac{M \dot{\theta}}{\gamma \delta \sin \theta}. \end{aligned} \quad (4)$$

Подставляя (4) в (3), получаем эффективные Лагранжиан, диссипативную функцию Рэлея и эффективный термодинамический потенциал:

$$\begin{aligned} L_{\text{eff}} &= \frac{\chi_{\perp}}{2} \left(\frac{\dot{\theta}}{\gamma} \right)^2 + m \cos \theta \left(H - \frac{\dot{\varphi}}{\gamma} \right) + \\ &+ \frac{\chi_{\perp}}{2} \sin^2 \theta \left(H - \frac{\dot{\varphi}}{\gamma} \right)^2 - U_a, \end{aligned} \quad (5)$$

$$R_{\text{eff}} = \frac{\alpha M}{2\gamma} \cdot (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2),$$

$$U_{\text{eff}} = -mH \cos \theta - \frac{\chi_{\perp}}{2} H^2 \sin^2 \theta + U_a,$$

где $\chi_{\perp} = \frac{2M^2}{\delta}$; выражение для энергии кубической анизотропии имеет вид:

$$U_a = \frac{1}{4} K_1 (\sin^2 2\theta + \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi)$$

в системе координат $([100], [010], [001])$ при магнитном поле H , направленном вдоль [001]. Важно отметить, что при выводе Лагранжиана (5) нами было сделано предположение, что гиромангнитные отношения и параметры затухания Гильберта редкоземельной и железной подрешеток равны. Однако если температуры компенсации углового момента, где $M_d / \gamma_d = M_f / \gamma_f$, и компенсации намагниченности близки друг к другу, необходимо заменить соответствующие величины γ и α в Лагранжиане на эффективные параметры. В этом случае выражение (5) приобретает вид [15]:

где $\gamma_{d,f}$ и $\alpha_{d,f}$ – гиромагнитные отношения и параметры затухания Гильберта для d - и f - подрешеток, соответственно. Особенности работы вблизи температуры компенсации углового момента подробно разобраны в работах [8, 15, 22]. В рамках нашей модели мы будем предполагать, что гиромагнитные отношения и параметры диссипации Гильберта для двух подрешеток равны друг другу.

Проанализируем особенности эффективного термодинамического потенциала пленки феррита во внешнем магнитном поле, направленном вдоль легкой оси магнетика. Для моделирования воспользуемся следующими параметрами GdIG: $K_1 = -7 \cdot 10^3$ эрг/см³, $\chi_{\perp} \approx 1.5 \cdot 10^{-3}$, $M_d = 5\mu_B$ и $M_f(0) = 21\mu_B$ в расчете на одну молекулу пленки феррит-граната, $\lambda M_d \approx 5 \cdot 10^5$ Э. Далее, используя численные методы, построим фазовую H – T -диаграмму GdIG (рис. 1). Для более подробного ознакомления с аналитическим анализом фазовых диаграмм ферритмагнитных пленок отсылаем читателей к работам [https://doi.org/10.1016/S1567-2719(05)80008-3, Белов К.П.

Звездин А.К., Кадомцева А.М., Летвин Р.З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках // Наука, 1979, Гнатченко С.Л. Автореферат кандидатской диссертации // Харьков: ФТИНТ УССР, 1977, A. Zvezdin and V. Matveev, Sov. Phys. JETP 35, 140 (1972).] На данной диаграмме присутствуют две коллинеарные фазы C_{π} и C_0 , где магнитные подрешетки ориентированы антипараллельно, $\theta = \pi$ и $\theta = 0$. Линии AA' и BB' представляют собой линии фазового перехода второго рода между коллинеарными и неколлинеарными областями диаграммы NC_1 , NC_2 и NC . Каждая из неколлинеарных фаз диаграммы отвечает определенным диапазонам полярного угла: ниже серой штриховой линии существуют две различные неколлинеарные фазы NC_1 и NC_2 , каждая из которых соответствует диапазонам $\pi/2 < \theta_1 < \pi$ и $0 < \theta_2 < \pi/2$. Для фазы NC (область выше серой штриховой линии) полярный угол лежит в диапазоне $0 < \theta < \pi$. В силу симметрии системы легко получить, что каждому полярному углу в областях NC_1 и NC_2 соответствует 4 различных азимутальных угла. Таким образом, минимуму термодинамического потенциала в неколлинеарных областях соот-

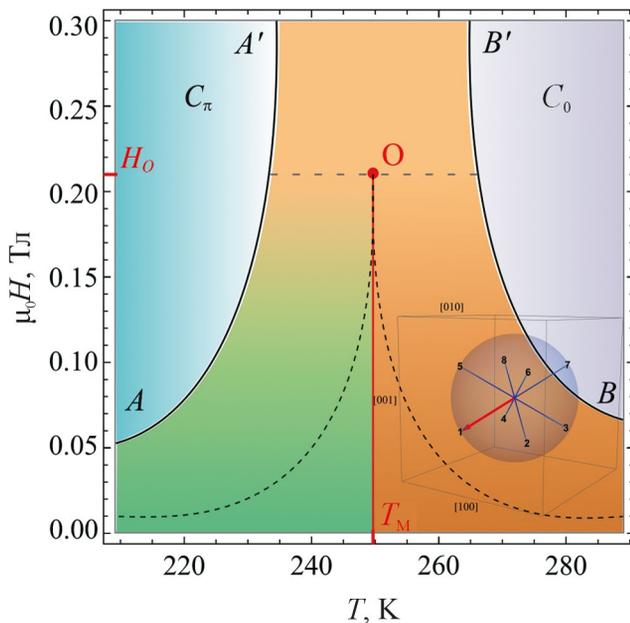


Рис. 1. Фазовая H – T -диаграмма феррит-граната гадолиния GdIG. Внешнее магнитное поле H направлено вдоль оси $[001]$ GdIG. C_{π} и C_0 представляют коллинеарные фазы феррита, где $\theta = \pi$ и $\theta = 0$. NC_1 и NC_2 представляют неколлинеарные фазы, отвечающие диапазонам полярного угла $\pi/2 < \theta_1 < \pi$ и $0 < \theta_2 < \pi/2$, соответственно. $T_M \approx 250$ К – температура компенсации. Вставка показывает пример стабильных состояний системы в неколлинеарных областях, пронумерованных соответственно от 1 до 8. Состояния (5, 6, 7, 8) относятся к области C_0 ; состояния (1, 2, 3, 4) относятся к области C_{π} .

ответствуют пары углов $\left(\theta_1, \varphi_1 = \frac{\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}, \frac{5\pi}{4}, \frac{7\pi}{4}\right)$ для

фазы NC_1 и $\left(\theta_2, \varphi_2 = \frac{\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}, \frac{5\pi}{4}, \frac{7\pi}{4}\right)$ для фазы NC_2 .

Вставка на рис. 1 показывает возможные 8 состояний, отвечающих фазам NC_1 и NC_2 , которые пронумерованы от 1 до 8 соответствующим образом: состояния (1, 2, 3, 4) относятся к области NC_1 , состояния (5, 6, 7, 8) относятся к области NC_2 . Красная линия $T_M O$ является линией фазового перехода первого рода между неколлинеарными фазами NC_1 и NC_2 . Точка $T_M \approx 250$ К является температурой компенсации феррита, в то время как точка O есть критическая точка перехода типа пар-жидкость [23]. Области диаграммы, расположенные под черными штриховыми линиями, есть области сосуществования двух неколлинеарных фаз. Записав условие устойчивости коллинеарной фазы в точке компенсации, где $m = 0$, легко получить, что критическое поле, соответствующее данной точ-

ке равно $H_O = \sqrt{\frac{|K_1|}{\chi_{\perp}}} \approx 0.21$ Тл. Приведенный

анализ в дальнейшем поможет изучению спиновой динамики в GdIG. Обратим внимание на то, что данное поле получилось существенно ниже, чем экспериментальные значения критических полей для феррит-гранатов [23]. Причиной этому может служить величина χ_{\perp} , определяемая аналитически из описанной мо-

дели. В пленках гранатов ее величина может достигать $\chi_{\perp} \sim 10^{-5}$, что вызывает увеличение характерных критических полей на несколько порядков. Здесь же можно отметить, что истинная величина данного поля может быть определена как $H_0 = \sqrt{H_a H_{ex} / 2}$, где H_a есть поле анизотропии, H_{ex} – величина обменного поля. Также отметим, что в рамках работы мы не рассматриваем влияние одноосной анизотропии, которая существенно увеличивает характерные значения критических полей. Однако в данном тексте мы рассматриваем лишь влияние кубической анизотропии и размагничивания системы на спиновую динамику. С учетом всего описанного выше, мы воспользуемся аналитическими результатами, что не повлияет на общие выводы о спиновой динамике, однако сузит реальные области переключения в гранате.

Используя выражение (5), запишем уравнения Эйлера–Лагранжа для динамики намагниченности в GdIG:

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{\chi_{\perp}}{\gamma^2} \ddot{\phi} \sin \theta + \frac{\alpha M}{\gamma} \sin \theta \dot{\phi} + \\ & + \frac{\dot{\theta}}{\gamma} \cdot \left[m - 2\chi_{\perp} \left(H - \frac{\dot{\phi}}{\gamma} \right) \cos \theta \right] + \\ & + \frac{1}{2} K_1 \sin^3 \theta \sin 4\phi = 0; \\ & \frac{\chi_{\perp}}{\gamma^2} \ddot{\theta} + \frac{\alpha M}{\gamma} \dot{\theta} - \frac{\chi_{\perp}}{2} \left(H - \frac{\dot{\phi}}{\gamma} \right)^2 \sin 2\theta + \\ & + \frac{1}{2} K_1 (\sin 4\theta + \sin^2 2\theta \sin 2\theta \sin^2 2\phi) = 0. \end{aligned} \right. \quad (7)$$

Рассмотрим, как реагирует магнитная система на размагничивание вследствие действия фемтосекундного лазерного импульса. Принимая во внимание малость константы затухания Гильберта в феррит-гранате гадолиния, получим закон сохранения азимутального углового момента, что следует из уравнения Эйлера–Лагранжа для азимутального угла:

$$J = -\frac{1}{\gamma} \left(m \cos \theta + \chi_{\perp} \sin^2 \theta \left[H - \frac{\dot{\phi}}{\gamma} \right] \right) = \text{const.} \quad (8)$$

Отметим, что данный закон является общим для любой ферромагнитной пленки без диссипации. Вблизи точки компенсации величина M изменяется слабо, в то время как изменение m может достигать 100%. Предположим, что $m(t) = m + \Delta m(t)$, где $\Delta m(t)$ – величина размагничивания, возникающая вследствие действия лазерного импульса. В этом случае из уравнения (8) следует, что изменение полной намагниченности приводит к появлению первой про-

изводной азимутального угла. Таким образом, магнитный момент пленки отвечает на размагничивание, приобретая начальную скорость за некоторое характерное время, связанное с длительностью импульса, которая выражается как

$$\dot{\phi}(+0) = \gamma \frac{\Delta m(+0) \cos \theta(+0)}{\chi_{\perp} \sin^2 \theta(+0)}. \quad (9)$$

Особо отметим в данном случае, что сверхкороткие лазерные импульсы оказывают существенное влияние на времена размагничивания магнитных пленок. Так, например, в работе [24] наблюдаемое время размагничивания составило 2 пс или менее, что на порядки меньше, чем предсказанные теоретически времена с учетом спин-решеточной релаксации. Таким образом, сверхкороткие лазерные импульсы позволяют использовать для определенных материалов довольно простую модель, когда система размагничивается мгновенно и спустя некоторое время так же быстро релаксирует в начальное состояние. Действительно, при времени размагничивания порядка 1–10 пс, характерное время динамики для редкоземельных феррит-гранатов может составлять сотни пикосекунд, что верно и для выбранной нами модели. Таким образом, начальную скорость полярного угла легко получить из второго уравнения (7) путем его интегрирования от 0 до τ , где τ – характерное время размагничивания системы. В результате первая производная полярного угла вблизи $t = 0$ имеет вид:

$$\dot{\theta}(+0) = \gamma^2 \frac{m(0) \Delta m(+0) \cos \theta(+0)}{2\chi_{\perp}^2 \sin \theta(+0)} \tau. \quad (10)$$

Объединив результаты (7), (9) и (10), мы получаем задачу Коши для магнитного момента. Воспользуемся полученными уравнениями для моделирования спиновой динамики.

ДИАГРАММА ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Перейдем к анализу динамических уравнений (9) GdIG под воздействием фемтосекундного лазерного импульса, размагничивающего пленку феррита. В результате сверхбыстрого размагничивания системы намагниченность не успевает мгновенно релаксировать в новое стабильное состояние. Таким образом, система быстро выводится из равновесия, что возбуждает спиновую динамику. В результате параметр порядка феррита может релаксировать в одно из восьми возможных состояний. Легко понять, что вблизи температуры компенсации подобное

переключение особенно эффективно. Действительно, вблизи температуры компенсации суммарный магнитный момент подрешеток практически отсутствует $m = 0$. Однако при включении размагничивания величина m изменяется на Δm и в динамических уравнениях (7) появляется дополнительное слагаемое, что возбуждает прецессию параметра порядка. При этом следует понимать, что вследствие действия лазерного импульса может изменяться намагниченность как железной, так и редкоземельной подрешеток. В ходе реального эксперимента полная намагниченность m феррита может как уменьшаться ($\Delta m < 0$), так и увеличиваться ($\Delta m > 0$) в зависимости от доминирования размагничивания той или иной подрешеток. В результате диаграмма переключения будет соответствующим образом изменяться. Проанализировав возможные динамические процессы в GdIG, приступим к численному моделированию процесса переключения намагниченности.

Для моделирования воспользуемся следующими параметрами GdIG: $4\pi M_d \approx 1800$ Гс, $\tau = 10$ пс, $\alpha = 0.005$, $K_1 = -7 \cdot 10^3$ эрг/см³, $\chi_{\perp} \approx 1.5 \cdot 10^{-3}$. Для определенности будем считать, что начальное состояние системы соответствует паре углов $(\theta_1, \varphi_1 = \pi/4)$, а также положим, что $\Delta m > 0$. В результате численного моделирования получим H – T -диаграмму переключения намагниченности при фиксированной величине размагничивания пленки $\Delta m / M_d = 0.04$ (рис. 2а). Каждое из 8 возможных конечных состояний обозначается соответствующим цветом. Белой области соответствуют коллинеарные фазы, в рамках которых переключение путем размагничивания не происходит вследствие отсутствия метастабильных состояний. Из рис. 2а видим, что слева от температуры компенсации переключение возможно лишь в узкой области сосуществования фаз NC_1 и NC_2 . В области выше штриховой линии слева от температуры компенсации переключение намагниченности отсутствует ввиду существования только фазы NC_1 . С другой стороны, справа от температуры компенсации выбранное начальное состояние является метастабильным. Из рис. 2а видно, что область переключения справа от температуры компенсации намного шире, чем слева, при этом в области низких полей переключение отсутствует (синяя область). При увеличении величины магнитного поля и при приближении к T_M переключение происходит в широкой области под штриховой линией. При воздействии лазерного импульса начальное метастабильное состояние перестает существовать, что возбуждает динамику намагниченности системы. Важно отметить, что выше пунктирной линии диаграмма отвечает переключению намагниченности, однако формально переключение в этой области отсутствует, так как начальное состояние, отвечающее углам $(\theta_1, \varphi_1 = \pi/4)$, не является стабильным в данной области диаграммы. Траектории переключения намагниченности, отвечающие областям переключения слева и справа от температуры компенсации, соответственно, изображены на рис. 2б и рис. 2в. Зеленая стрелка обозначает начальное состояние, красная стрелка – конечное состояние. Таким образом, легко видеть, что переключение намагниченности в модели размагничивания пленки феррит-граната фемтосекундным лазерным импульсом происходит лишь в узкой области сосуществования двух неколлинеарных фаз вблизи температуры компенсации. Отметим и то, что переключение на данной диаграмме не имеет стохастического

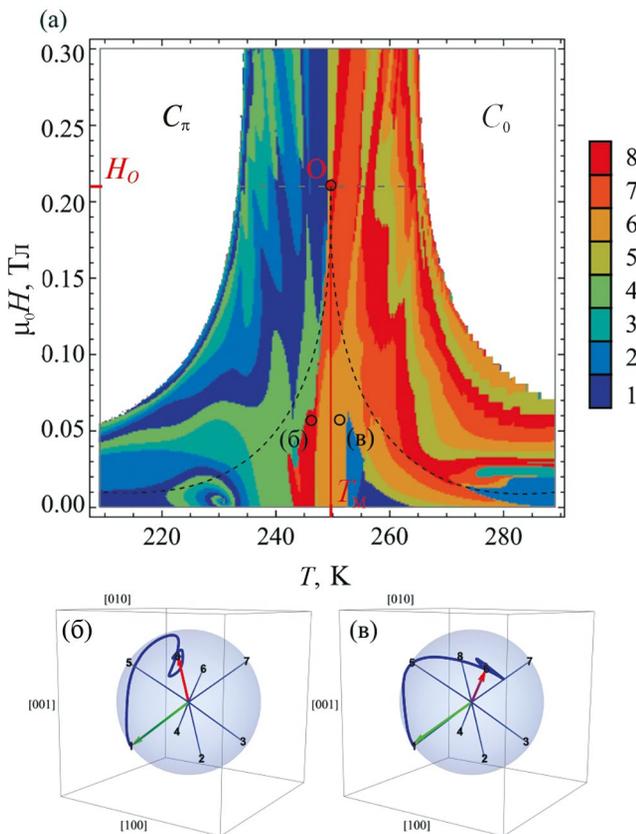


Рис. 2. а – H – T -диаграмма переключения намагниченности при фиксированной величине размагничивания; цветом отображается каждое из восьми возможных состояний; б, в – представляют траектории динамики намагниченности для соответствующих точек (б) и (в) на диаграмме (красная и желтая точка, соответственно), зеленая стрелка изображает начальное состояние, красная стрелка – конечное.

вида. Данный результат является следствием подбора константы затухания Гильберта. При выбранных параметрах переключение имеет четкую закономерность. Однако вследствие уменьшения параметра диссипации, при сохранении общих трендов диаграммы, стохастичность процесса переключения может начать проявляться наиболее ярко.

Для более подробного изучения процесса переключения намагниченности вблизи температуры компенсации была построена диаграмма переключения в зависимости от величины размагничивания пленки феррит-граната при фиксированной температуре $T_M \approx 250$ К. Данная диаграмма в координатах $\Delta m - H$ изображена на рис. 3а. Белая область диаграммы отвечает отсутствию переключения при полях, выше критического. В области низкого размагничивания переключение отсутствует при всех возможных величинах внешнего магнитного поля. При увеличении величины размагничивания возможны

как переключение, так и его отсутствие. Однако из рис. 3а видно, что чередование областей переключения существенно учащается при возрастании величины размагничивания. Таким образом, визуально возможно выделить диапазон размагничивания, где переключение происходит наиболее активно: при величинах размагничивания $\Delta m/M_d = 0.03 - 0.05$ и $\Delta m/M_d = 0.07 - 0.10$ переключение происходит в широком диапазоне внешних магнитных полей. На рис. 3б и рис. 3в изображены траектории динамики намагниченности для двух различных точек диаграммы. При этом рис. 3б соответствует переключению намагниченности, а рис. 3в соответствует его отсутствию. Таким образом, была проанализирована $\Delta m - H$ -диаграмма переключения вблизи температуры компенсации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках работы исследована динамика намагниченности феррит-граната гадолиния под воздействием фемтосекундного лазерного импульса. Построен формализм Лагранжа для двухподрешеточного ферримагнетика с кубической анизотропией и получены уравнения динамики квази-антиферромагнитного вектора.

Для анализа возможных динамических процессов построена фазовая диаграмма феррита. Выделена область сосуществования двух коллинеарных фаз, в рамках которой возможно возбуждение динамики вследствие размагничивающего действия лазерного импульса.

Численно исследованы диаграммы переключения намагниченности феррита в координатах. Продемонстрировано, что наиболее эффективно переключение происходит вблизи температуры компенсации в области сосуществования двух неколлинеарных фаз.

Определены диапазоны размагничивающих факторов, для более эффективного переключения вблизи компенсации. Построены траектории переключения намагниченности.

Данное исследование может быть полезно для анализов процессов переключения вследствие размагничивания пленок ферритов не только лазерным импульсом, но и, например, электрическим током.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-00367, <https://rscf.ru/project/22-12-00367/>, Общество с ограниченной ответственностью “Новые спинтронные технологии”, г. Москва.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

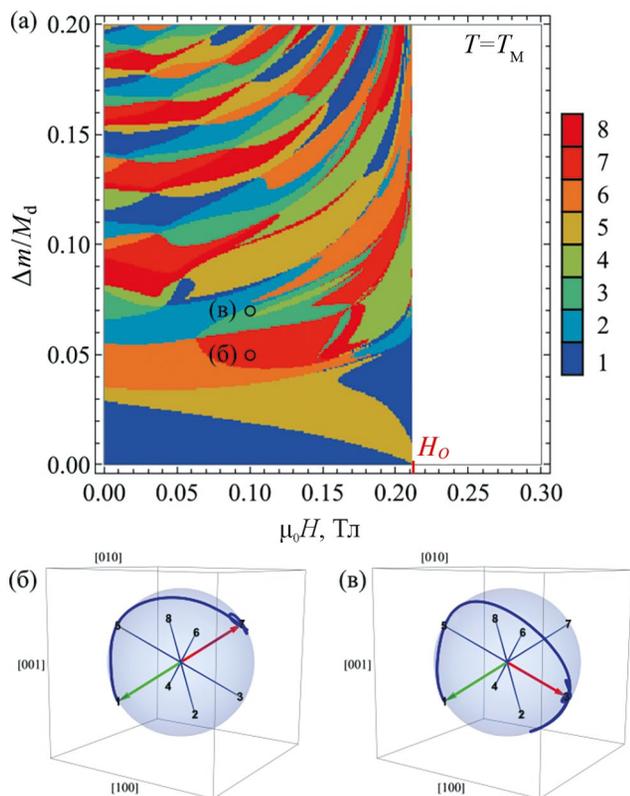


Рис. 3. а – $\Delta m - H$ -диаграмма переключения намагниченности при фиксированной температуре $T_M \approx 250$ К; цветом отображается каждое из восьми возможных состояний; б, в – представляют траектории динамики намагниченности для соответствующих точек (б) и (в) на диаграмме (красная и желтая точка, соответственно), зеленая стрелка изображает начальное состояние, красная стрелка – конечное.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mashkovich E.A., Grishunin K.A., Zvezdin A.K., Blank T.G.H., Zavyalov A.G., van Loosdrecht Paul H.M., Kalashnikova A.M., Kimel A.V.* Terahertz-driven magnetization dynamics of bismuth-substituted yttrium iron-gallium garnet thin film near a compensation // *Phys. Rev. B.* 2023. V. 106. P. 184425.
2. *Blank T.G.H., Mashkovich E.A., Grishunin K.A., Schippers C.F., Logunov M.V., Koopmans B., Zvezdin A.K., Kimel A.V.* Effective rectification of terahertz electromagnetic fields in a ferrimagnetic iron garnet // *Phys. Rev. B.* 2023. V. 108. P. 094439.
3. *Kirilyuk A., Kimel A.V., Rasing Th.* Ultrafast optical manipulation of magnetic order // *Rev. Mod. Phys.* 2010. V. 82. P. 2731–2784.
4. *Kimel A.V., Li M.* Writing magnetic memory with ultrashort light pulses // *Nature Rev. Mater.* 2019. V. 4. P. 189–200.
5. *Kirilyuk A., Kimel A.V., Rasing Th.* Ultrafast optical manipulation of magnetic order // *Rev. Mod. Phys.* 2010. V. 82. P. 2731–2784.
6. *Stanciu C.D., Hansteen F., Kimel A.V., Kirilyuk A., Tsukamoto A., Itoh A., Rasing Th.* All-Optical Magnetic Recording with Circularly Polarized Light // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. P. 047601.
7. *Kimel A.V., Kirilyuk A., Tsvetkov A., Pisarev R.V., Rasing Th.* Laser-induced ultrafast spin reorientation in the antiferromagnet TmFeO_3 // *Nature.* 2004. V. 429. P. 850–853.
8. *Stanciu C.D., Kimel A.V., Hansteen F., Tsukamoto A., Itoh A., Kirilyuk A., Rasing Th.* Ultrafast spin dynamics across compensation points in ferrimagnetic GdFeCo // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 220402.
9. *Mendil J., Nieves P., Chubykalo-Fesenko O., Walowski J., Santos T., Pisana S., Müntzenberg M.* Resolving the role of femtosecond heated electrons in ultrafast spin dynamics // *Scientific Reports.* 2014. V. 4. P. 3980.
10. *Yang Yang, Wilson R.B., Gorchon J., Lambert C., Salahuddin S., Bokor J.* Ultrafast magnetization reversal by picosecond electrical pulses // *Sci. Advances.* 2017. V. 3. P. e16033117.
11. *Vahaplar K., Kalashnikova A.M., Kimel A.V., Hinzke D., Nowak U., Chantrell R., Tsukamoto A., Itoh A., Kirilyuk A., Rasing Th.* Ultrafast Path for Optical Magnetization Reversal via a Strongly Nonequilibrium State // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. P. 117201.
12. *Savoini M., Medapalli R., Koene B., Khorsand A.R., Le Guyader L., Duò L., Finazzi M., Tsukamoto A., Itoh A., Nolting F., Kirilyuk A., Kimel A.V., Rasing Th.* Highly efficient all-optical switching of magnetization in GdFeCo microstructures by interference-enhanced absorption of light // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. P. 140404.
13. *Davydova M.D., Zvezdin K.A., Kimel A.V., Zvezdin A.K.* Ultrafast spin dynamics in ferrimagnets with compensation point // *J. Phys. Condensed Matter.* 2020. V. 32. P. 01LT01.
14. *Yurlov V.V., Zvezdin K.A., Kichin G.A., Davydova M.D., Tseplina A.E., Ngo Trong Hai, Jong-Ching Wu, Sheng-Zhe Ciou, Yi-Ru Chiou, Lin-Xiu Ye, Te-Ho Wu, Ramesh Chandra Bhatt, Zvezdin A.K.* Magnetization switching by nanosecond pulse of electric current in thin ferrimagnetic film near compensation temperature // *Appl. Phys. Lett.* 2020. V. 116. P. 222401.
15. *Yurlov V.V., Zvezdin K.A., Skirdkov P.N., Zvezdin A.K.* Domain wall dynamics of ferrimagnets influenced by spin current near the angular momentum compensation temperature // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 103. P. 134442.
16. *Ovcharenko S.V., Yakushenkov P.O., Ilyin N.A., Brekhov K.A., Semenova E.M., Wu A., Mishina E.D.* Ultrafast Magnetization Reversal in DyFeCo Thin Film by Single Femtosecond Laser Pulse // *Phys. Metals Metallogr.* 2019. V. 120. P. 825–830.
17. *Kobelev A.V., Shvachko Yu.N., Ustinov V.V.* Angular dependence of the FMR linewidth and the anisotropy of the relaxation time in iron garnets // *Phys. Metals Metal.* 2016. V. 117. P. 9–15.
18. *Schlauderer S., Lange C., Baierl S., Ebnet T., Schmid C.P., Valovcin D.C., Zvezdin A.K., Kimel A.V., Mikhaylovskiy R.V., Huber R.* Temporal and spectral fingerprints of ultrafast all-coherent spin switching // *Nature.* 2019. V. 569. P. 383–387.
19. *Teale R.W., Temple D.W.* Photomagnetic Anneal, A New Magneto-Optic Effect, in Si-Doped Yttrium Iron Garnet // *Phys. Rev. Lett.* 1967. V. 19. P. 904.
20. *Stupakiewicz A., Pashkevich M., Maziewski A., Stognij A., Novitskii N.* Spin precession modulation in a magnetic bilayer // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 262406.
21. *Davydova M.D., Zvezdin K.A., Becker J., Kimel A.V., Zvezdin A.K.* H-T phase diagram of rare-earth-transition-metal alloys in the vicinity of the compensation point // *Phys. Rev. B.* 2019. V. 100. P. 064409.
22. *Schlickeiser F., Atxitia U., Wienholdt S., Hinzke D., Chubykalo-Fesenko O., Nowak U.* Temperature dependence of the frequencies and effective damping parameters of ferrimagnetic resonance // *Phys. Rev. B* 2012. V. 86. P. 214416.
23. *Beaurepaire E., Merle J.C., Daunois A., Bigot J.Y.* Ultrafast Spin Dynamics in Ferromagnetic Nickel // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 76. P. 4250–4253.
24. *Alben R.* Phase Transitions in the Anisotropic Ferrimagnetic Ytterbium Iron Garnet // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 101. P. 262406.

Theoretical and Numerical Modeling of Optical Switching of Epitaxial Nanostructures Based on Iron-Garnet Films

V. V. Yurlov^{1, 2, 4, *}, K. A. Zvezdin^{1, 2}, A. K. Zvezdin^{1, 2, 3}

¹*MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia*

²*New Spintronic Technologies, Moscow, 121205 Russia*

³*A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

⁴*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow region, 141700 Russia*

**e-mail: yurlov.vv@phystech.edu*

The paper presents a theoretical analysis of magnetization switching in a gadolinium ferrite garnet film due to the demagnetizing effect of a femtosecond laser pulse. Using the Lagrange formalism for a two-sublattice ferrimagnet, the effective Lagrangian, thermodynamic potential, and Rayleigh dissipative function are obtained. The phase diagram of the ferrite film is analyzed, and the main states of the system are identified. Magnetization switching diagrams and trajectories of the order parameter dynamics of the magnet are constructed. The ranges of magnetic fields, temperatures, and demagnetization values for the most efficient magnetization switching are analyzed.

Keywords: switching, ultrafast dynamics, ferrites, ferrite garnet, compensation temperature, demagnetization