

СОДЕРЖАНИЕ

Том 123, номер 7, 2022

Электрические и магнитные свойства

Свойства ансамблей периодических микроэлементов на основе пленок пермаллоя

А. В. Свалов, Н. А. Бузников, Г. Ю. Мельников, С. М. Багат, А. Ларраньяга, Г. В. Курляндская 675

Влияние замещения на магнитные моменты атомов железа и хрома в МАХ-фазах вида $(Cr_{4-x}Fe_x)_{0.5}SiC$. Теоретический расчет

Ф. Н. Томилин, А. А. Шубин, В. В. Козак, Д. А. Иванова, Н. А. Федорова, Ю. С. Ольшевская, А. В. Ковалева, П. В. Аврамов, С. Г. Овчинников 682

Соотношение 90- и 180-градусного обменных вкладов в монооксидах NiO и CoO при обычном и высоком давлении

С. И. Полукеев, В. А. Гавричков, С. Г. Овчинников 687

Магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках со структурой перовскита

А. К. Звездин, З. В. Гареева, С. М. Чен 693

Динамика доменных границ в области компенсации углового момента в пленках ферримагнетиков при наличии плоскостной анизотропии

А. К. Звездин, З. В. Гареева, А. М. Трочина, К. А. Звездин 698

Изучение влияния изменений в кристаллической структуре A_2MnTeO_6 ($A = Ag, Tl$) на спиновую конфигурацию методом нейтронной дифракции

А. Е. Суслопарова, А. И. Курбаков 704

Влияние наноструктурирования на возбуждение различных резонансных мод в магнитоплазмонном кристалле

С. В. Томилин, А. В. Каравайников, С. Д. Ляшко, Е. Т. Милюкова, О. А. Томилина, В. Н. Бержанский 710

Электронное фазовое расслоение в магнитных материалах

К. И. Кугель, А. Л. Рахманов, А. О. Сбойчаков 716

Магнитные и электрические свойства соединений Гейслера Co_2MnZ ($Z = Al, Si, Ga, Ge, Sn$)

А. А. Семянникова, Ю. А. Перевозчикова, П. С. Коренистов, Е. Б. Марченкова, А. В. Королев, В. В. Марченков 753

Магнитные свойства и особенности доменной структуры многослойных ГМИ-элементов на основе пермаллоя

А. А. Пасынкова, В. Н. Лепаловский, А. В. Свалов, М. Н. Волочаев, Г. В. Курляндская 759

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

УДК 537.622.4:539.213.27:53.096:53.098

**СВОЙСТВА АНСАМБЛЕЙ ПЕРИОДИЧЕСКИХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ
НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ПЕРМАЛЛОЯ**© 2022 г. А. В. Свалов^а, Н. А. Бузников^б, Г. Ю. Мельников^{а, *}, С. М. Багат^с,
А. Ларраньяга^д, Г. В. Курляндская^{а, д}^аУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия^бНаучно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ,
Развилка, Московская обл., 142717 Россия^сУниверситет Мерленда, Колледж Парк, 20742 США^дУниверситет Страны Басков, Лейоа, 48940 Испания

*e-mail: grisha2207@list.ru

Поступила в редакцию 22.10.2021 г.

После доработки 09.11.2021 г.

Принята к публикации 13.11.2021 г.

Были разработаны, получены и экспериментально исследованы тонкие пленки FeNi толщиной 100 нм и ансамбли периодических квадратных микроэлементов (размеры отдельных элементов 50, 70 и 300 мкм), расположенных в одной плоскости. Сравнительно анализируются структура, статические магнитные свойства и особенности ферромагнитного резонанса пленочных ансамблей, созданных методом ионно-плазменного распыления с использованием масок. Предполагается, что подобные магнитные структуры могут входить в состав многослойных сенсорных элементов с высоким гигантским магнитным импедансом, повышая их чувствительность к магнитному полю.

Ключевые слова: ионно-плазменное распыление, пленки пермаллоя, ансамбли микроэлементов, магнитные свойства, ферромагнитный резонанс, магнитный импеданс, магнитные сенсоры

DOI: 10.31857/S001532302207018X**ВВЕДЕНИЕ**

Магнитные свойства и особенности процессов намагничивания пленочных элементов привлекают к себе особое внимание как с точки зрения фундаментальных вопросов магнетизма, связанных с особенностями процессов их перемагничивания, так и с точки зрения практических приложений наноматериалов в виде пленочных структур [1, 2]. Одно из таких приложений – магнитная запись информации, высокая плотность которой достигается при использовании массива упорядоченных однодоменных ферромагнитных наночастиц, полученных на основе тонкой пленки [3]. Ранее процессы перемагничивания массива частиц пермаллоя квадратной формы, сформированных на поверхности стеклянной подложки, исследовали с точки зрения влияния механических напряжений [4]. Авторы использовали медную сетку в качестве маски. Размер ячеек составлял или 25×25 мкм (расстояние между квадратами 8 мкм), или 8×8 мкм (расстояние между квадратами 5.5 мкм). Толщина пленок в различных сериях варьировалась от 20 до 50 нм. Одним из наиболее востребованных приложений пленочных элементов являются детекторы слабых маг-

нитных полей, применяемые в автоматических системах, устройствах неразрушающего контроля, биосенсорах и т.д. Среди различных эффектов, используемых для создания детекторов слабых полей, следует особо упомянуть гигантский магнитный импеданс (ГМИ) [5]. Наиболее детально исследованы симметричные пленочные ГМИ-элементы [6, 7], хотя известны и экспериментальные, и теоретические работы для случаев несимметричных ГМИ-структур типа ферромагнетик/проводник/ферромагнетик. Ферромагнитные слои магнитомягких материалов в несимметричных ГМИ-структурах до и после проводящего слоя могут отличаться друг от друга [8, 9].

Существующие методы синтеза магнитных материалов позволяют получать пленочные структуры с периодическим рельефом, глубина которого сравнима с толщиной магнитной пленки (профилированные структуры). Подобные материалы могут быть использованы в качестве магнитных кристаллов [10], либо сенсорных элементов слабых магнитных полей. В недавно опубликованной теоретической работе [11] было показано, что создание периодической ферромагнитной многослойной структуры над проводящим централь-

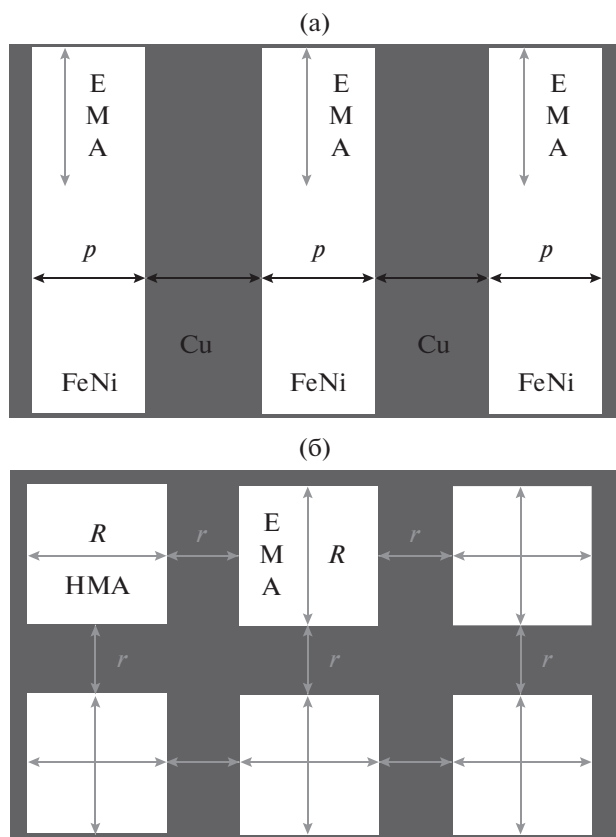


Рис. 1. Схематическое изображение профилированной пленочной структуры в виде прямоугольных элементов, расположенных на медном токовом слое (а). Схематическое изображение ансамбля периодических квадратных микроэлементов на основе пленок пермаллоя. R – размер сторон квадратных микроэлементов; r – расстояние между ближайшими элементами; ЕМА – ось легкого намагничивания, НМА – ось трудного намагничивания (б).

ным слоем ГМИ элемента может привести к формированию поперечной магнитной анизотропии и повышенным, по сравнению с симметричной структурой, значениям динамической магнитной проницаемости таких элементов. Высказывали предположение о том, что такие материалы могут играть важную роль при магнитном детектировании полей рассеяния магнитных наночастиц в составе биоконструкций. Модельные расчеты эффекта ГМИ в структурах с профилированной верхней частью над проводящим центральным медным слоем проведены для случаев с различными геометрическими параметрами профилированной части (рис. 1а), представляющей собой периодическую микроструктуру в виде массива параллелепипедов с периодом p , созданную на основе многослойной пленки с теми же параметрами, что и структура, расположенная под проводящим слоем. При этом длина отдельного парал-

лелепипеда совпадала с шириной всего пленочного элемента [11].

Создание ГМИ-профилированных пленочных структур с высокой динамической магнитной проницаемостью – это сложная технологическая задача, поскольку речь идет о контроле целого ряда геометрических параметров, влияющих на особенности эффективной магнитной анизотропии на мезо-, микро- и наномасштабах в случае общего размера прямоугольного ГМИ-элемента, размеров элементов ячеек ансамбля и толщины различных слоев и прослоек. При этом, ввиду важности скин-эффекта для получения высокой чувствительности эффекта ГМИ при частотах ниже 50 МГц, общая толщина каждой из трех основных составляющих структуры типа ферромагнетик/проводник/ферромагнетик обычно близка к 0.5 мкм, а толщина магнитных субслоев многослойной пленочной структуры находится в интервале от 25 до 170 нм [2, 6, 8].

Целью настоящей работы является сравнительное исследование структуры и магнитных свойств и особенностей ФМР тонких пленок пермаллоя и ансамблей периодических квадратных микроэлементов на основе пленок FeNi.

ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Пленочные структуры двух основных типов (сплошные однослойные пленки и ансамбли периодических квадратных микроэлементов на основе пленок FeNi) были получены методом ионно-плазменного распыления сплавной мишени Fe₂₀Ni₈₀ на стеклянные подложки (Corning glass). Состав пленок был близок к составу мишени. Во время получения образцов для создания наведенной магнитной анизотропии использовали внешнее технологическое магнитное поле величиной 250 Э, которое создавали системой постоянных магнитов и ориентировали в плоскости подложки. При получении образцов использовали следующие технологические параметры: предварительный вакуум в системе составлял 1×10^{-7} мбар, рабочее давление Ag составляло 3.8×10^{-7} мбар. Ансамбли периодических квадратных микроэлементов на основе пленок FeNi получали с помощью медных масок в виде сеток, обеспечивающих получение образцов с различными размерами как самих микроэлементов (R – сторона квадрата), так и расстояния между ними (r) (рис. 1б).

Для обоснованного выбора толщины квадратных микроэлементов первоначально были получены образцы и исследованы свойства однослойных пленок FeNi различной толщины (табл. 1). Структуру образцов исследовали с помощью рентгенофазового анализа. Экспериментальные данные были получены с помощью дифрактометра

DISCOVER D8 (Bruker) в режиме 40 кВ – 40 мА в CuK_α излучении (длина волны $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Средний размер зерна рассчитывали по известной методике Шеррера [12].

Магнитные свойства и особенности магнитной доменной структуры при перемагничивании в плоскости пленочных образцов (как вдоль оси легкого намагничивания (ЕМА), так и вдоль оси трудного намагничивания (НМА)) исследовали с помощью Evisio Керр микроскопа, работающего с использованием магнитооптического эффекта Керра (МОКЕ). В результате анализа формы петель магнитного гистерезиса определены значения коэрцитивной силы (H_c) для всех образцов.

Исследования ферромагнитного резонанса (ФМР) проводили с помощью стандартной методики гомодинного детектирования в прямоугольном резонаторе при фиксированной частоте $f = 9.95 \text{ ГГц}$. Подробное описание данной методики дано в наших предыдущих работах [13, 14]. При приложении внешнего магнитного поля H в плоскости пленки величину поля ФМР обозначали как H_{\parallel} , что соответствовало углу $\alpha = 0^\circ$. При приложении внешнего поля вдоль направления, перпендикулярного плоскости пленки, величину поля ФМР обозначали как H_{\perp} , что соответствовало углу $\alpha = 90^\circ$. На основе величин H_{\parallel} и H_{\perp} по известной формуле рассчитывали значения эффективной намагниченности $4\pi M_{\text{eff}}$ [14]. Особенности микроволнового поглощения P , как и остальные свойства пленочных структур исследовали при комнатной температуре без применения модуляции. Под шириной пика ФМР понимали ширину линии ФМР (ΔH) на половине высоты при измерении функции $P(H)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для экспериментального определения оптимальной толщины пленочных структур были получены однослойные пленки FC1–FC6. Результаты их магнитных и микроволновых исследований показаны на рис. 2. Хорошо видно, что для толщин меньше 200 нм величина H_c почти не меняется, соответствуя типичной коэрцитивной силе магнитомягких пленок пермаллоя. При толщинах выше 200 нм наблюдается переход в “закритическое” состояние [15, 16], сопровождающийся ростом H_c . Однако анализ ширины линии ФМР показал, что ее увеличение происходит при еще более низких толщинах: резкий скачок наблюдается для толщин выше 100 нм. Поэтому толщину $t = 100 \text{ нм}$ и использовали для получения ансамблей квадратных микроэлементов на основе пленок FeNi.

На рис. 3 показаны результаты структурных исследований пленочных образцов. Во всех случаях наблюдали дифрактограмму, соответствующую

Таблица 1. Геометрические параметры исследованных пленочных структур

Структура	Тип	Толщина t , нм	R , мкм	r , мкм
FC1	Пленка	25	—	—
FC2	Пленка	50	—	—
FC3	Пленка	100	—	—
FC4	Пленка	125	—	—
FC5	Пленка	200	—	—
FC6	Пленка	400	—	—
F	Пленка	100	—	—
PF1	Ансамбль	100	50	20
PF2	Ансамбль	100	70	30
PF3	Ансамбль	100	300	20

щую гранецентрированной кубической решетке, с интенсивным пиком (111) и слабовыраженным пиком (200). Интенсивность пика (111) в случае F (образцы, подготовленные без масок) наиболее ярко выражена, указывая на существование острой кристаллографической текстуры. При этом средний размер зерна для пленки F составил примерно $30 \pm 5 \text{ нм}$, а для всех ансамблей эта величина близка к $20 \pm 3 \text{ нм}$.

На рис. 4 показаны МОКЕ петли магнитного гистерезиса, измеренные вдоль направления, совпадающего с направлением технологического по-

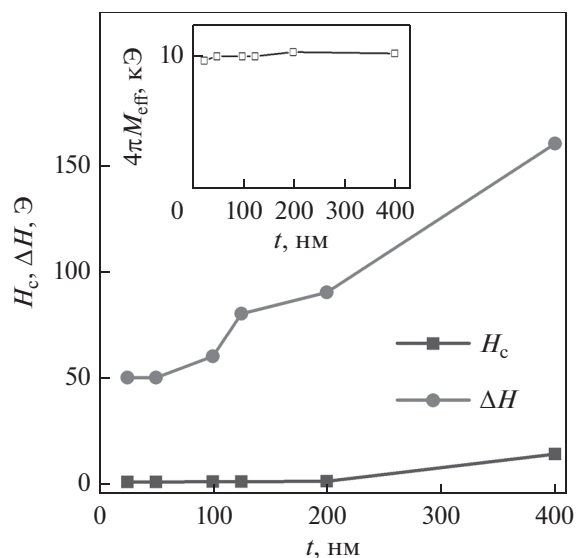


Рис. 2. Зависимость коэрцитивной силы H_c и ширины линии ФМР, измеренной для частоты $f = 9.95 \text{ ГГц}$ для пленок FeNi различной толщины t . На вставке показана зависимость эффективной намагниченности $4\pi M_s$ от толщины, рассчитанная из данных полей ФМР при приложении внешнего поля в плоскости пленки и перпендикулярно ей.

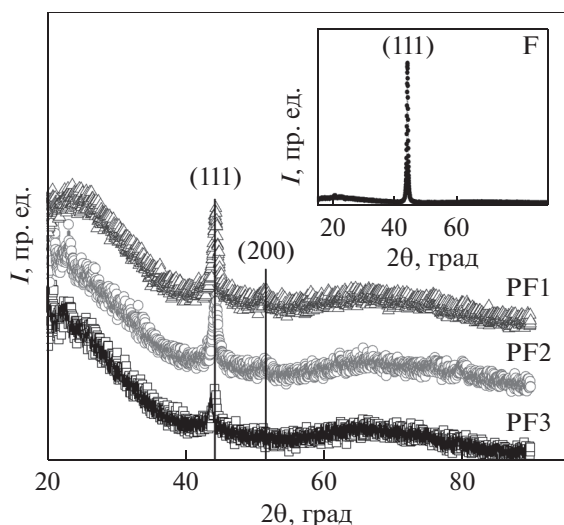


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа ансамблей квадратных микроэлементов FeNi. На вставке показаны результаты рентгенофазового анализа непрофилированной пленки F.

ля, используемого во время напылений, и в направлении, ему перпендикулярном. Условно эти направления называются ЕМА и НМА соответственно. Как и следовало ожидать, непрофилированная пленка пермаллоя представляет собой магнитомягкий ферромагнетик с хорошо выраженной одноосной магнитной анизотропией и низкой $H_c \approx 2$ Э. Для ансамблей микроэлементов наблюдается зависимость параметров петель гистерезиса от линейного размера единичного элемента. В частности, при увеличении R наблюдается: 1) снижение степени прямоугольности петли магнитного гистерезиса и некоторое увеличение H_c при перемагничивании вдоль ЕМА; 2) изменение формы петли гистерезиса при перемагничивании вдоль НМА, что свидетельствует о переходе от перемагничивания путем чистого вращения к более сложным схемам перемагничивания; 3) идентичности направлений ЕМА-НМА при перемагничивании ансамбля PF3. Все это свиде-

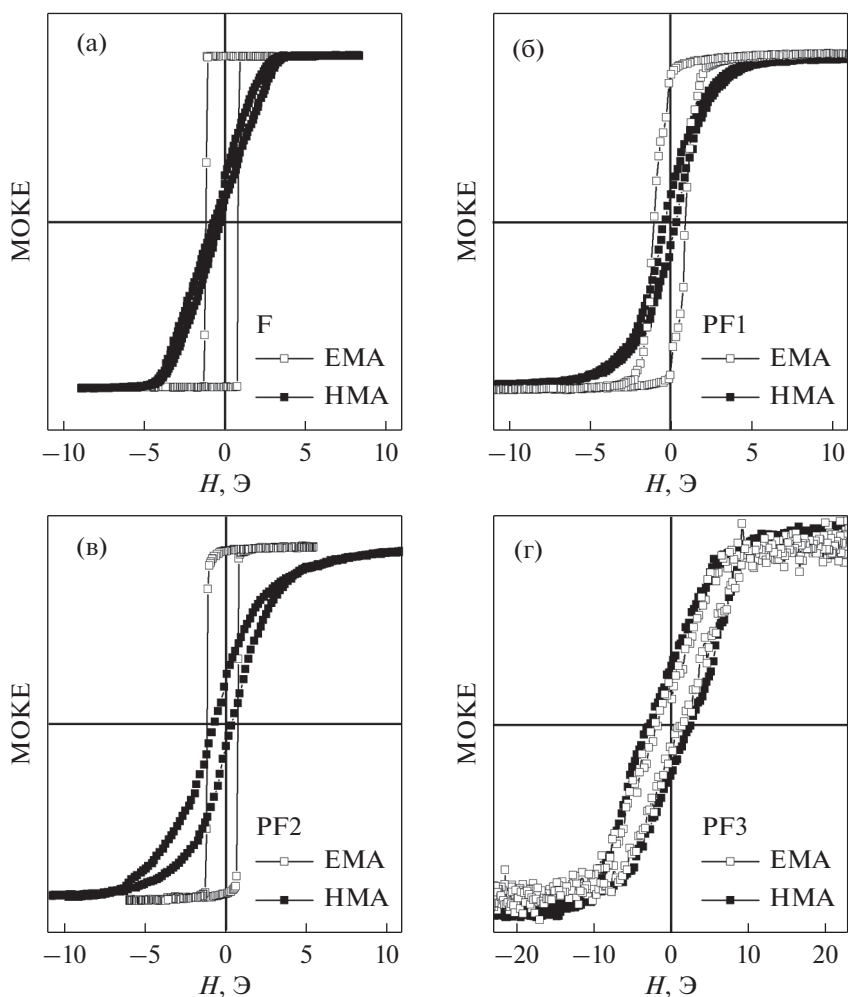


Рис. 4. Петли магнитного гистерезиса, измеренные вдоль и поперек направления, совпадающего с направлением технологического поля, используемого во время напылений: (а) непрофилированная пленка F; ансамбли квадратных микроэлементов FeNi (б) PF1, (в) PF2, (г) PF3.

тельствует о влиянии размеров элементов на особенности эффективной магнитной анизотропии ансамбля элементов.

На рис. 5 показаны некоторые особенности магнитной доменной структуры пленки *F* и ансамблей квадратных микроэлементов FeNi. Полученные изображения элементов позволяют оценить особенности их формы. Геометрические параметры элементов хорошо совпадают с параметрами, оцененными на основе размеров масок. В то же самое время видно, что форма образцов PF2 несколько отличается от квадратной – углы срезаны.

Во всех случаях внешнее магнитное поле было приложено в плоскости пленочных образцов. Хотя экспериментальные данные были получены в интервале внешних полей от +30 до –30 Э, на рис. 5 приводятся лишь наиболее важные характерные изображения в малом положительном, близком к нулю и в малом отрицательном полях, отражающие основные особенности процессов перемагничивания. Прежде всего следует отметить, что наблюдаемые особенности процессов перемагничивания во всех случаях хорошо согласуются с особенностями магнитооптических петель гистерезиса. Для пленки *F* перемагничивание вдоль ЕМА рис. 5а–5в происходит путем смещения доменных границ, а вдоль НМА преимущественно путем вращения вектора спонтанной намагниченности (рис. 5г–5е). Для ансамблей PF1 (рис. 5ж–5и) и PF2 (рис. 5н–5п) перемагничивание вдоль ЕМА осуществляется путем смещения границ полосовых доменов. Перемагничивание вдоль НМА для PF1 (рис. 5к–5м) приводит к формированию сложных замкнутых конфигураций с образованием классической 4-доменной структуры, с одинаковыми по размерам доменами, ранее наблюдаемой для частиц пермаллоя близких размеров [4].

Следует отметить, что в случае перемагничивания вдоль НМА для PF2-структур (рис. 5р–5т) возникают более сложные доменные конфигурации, подобные магнитному вихрю. Однако последнее отличие может быть связано не только с небольшим различием в размерах, но и в форме элементов (для PF2-структур элементы имеют закругленные края), это изменяет вклад анизотропии формы в величину полной энергии отдельного элемента.

Для ансамбля PF3, как и следовало ожидать, принимая во внимание особенности петель гистерезиса (рис. 4г), перемагничивание вдоль ЕМА и НМА осуществляется похожим образом, в основном, путем смещения доменных границ (рис. 5у–5щ). При этом возникающая доменная структура характеризуется наличием границ разной градусности. Подробное исследование с применением модельных расчетов будет следующим этапом работы.

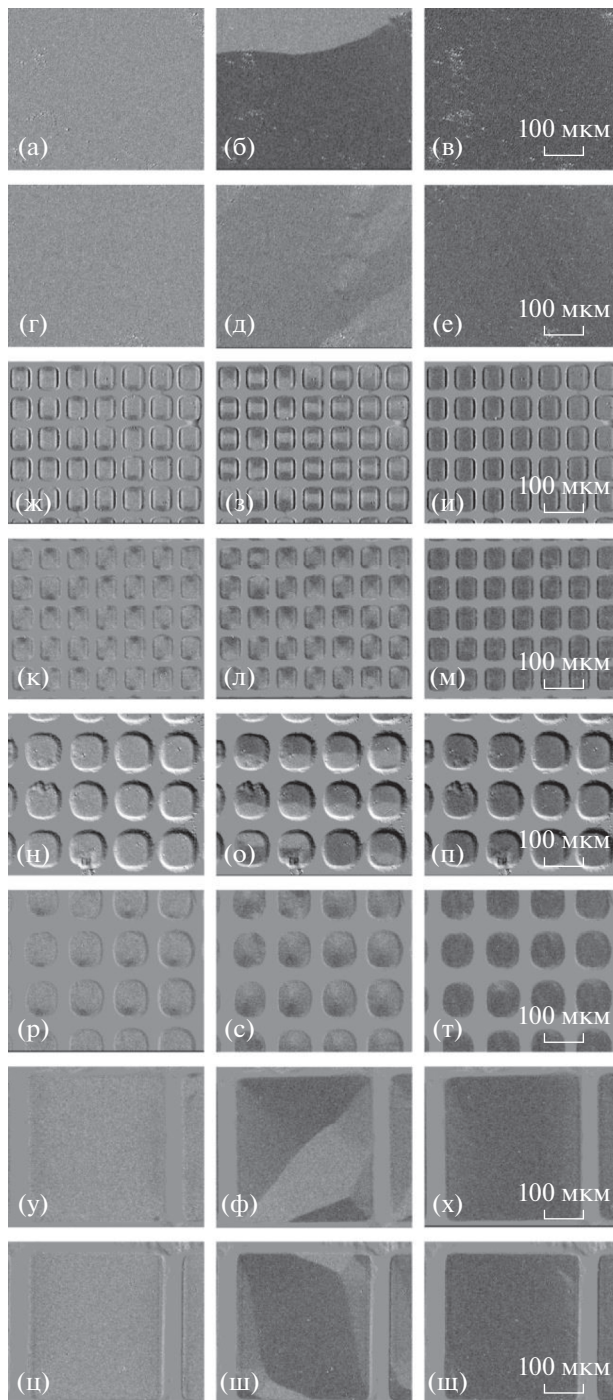


Рис. 5. Особенности магнитной доменной структуры в пленочных образцах FeNi толщиной 100 нм (см. табл. 1). Внешнее магнитное поле приложено в плоскости пленки, в направлении вдоль длинной стороны изображения. (а–в) *F* вдоль ЕМА и (г–е) вдоль НМА; PF1 (ж–и) вдоль ЕМА и (к–м) вдоль НМА; PF2 (н–п) вдоль ЕМА и (р–т) вдоль НМА; PF3 (у–х) вдоль ЕМА и (ц–щ) вдоль НМА. В левом столбце показаны данные для небольших положительных полей, в среднем столбце данные для полей, близких к нулевому, а в правом столбце для небольших отрицательных полей.

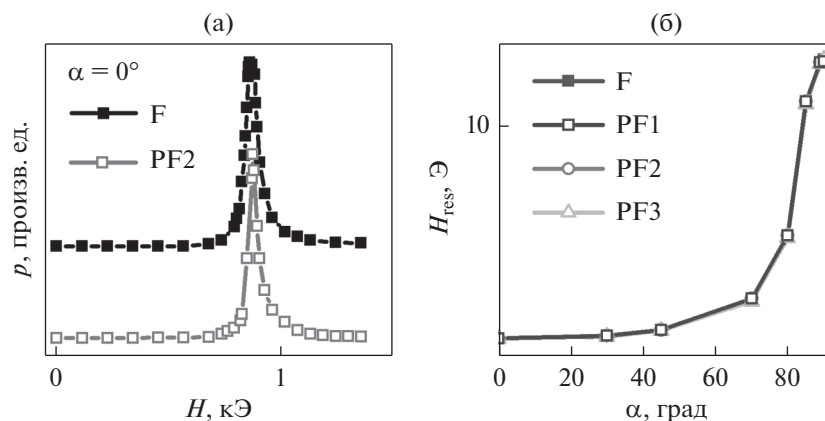


Рис. 6. Особенности линий ферромагнитного резонанса, измеренного на частоте $f = 9.95$ ГГц для пленочных образцов F и PF2 FeNi при толщине $t = 100$ нм и ориентации внешнего поля в плоскости пленки (а). Угловые зависимости поля ФМР (H_{res}) при приложении внешнего поля в интервале углов от положения в плоскости пленки ($\alpha = 0^\circ$) и перпендикулярно ей.

На рис. 6 представлены результаты микроволновых исследований. В качестве примера приведены полевые зависимости микроволнового поглощения, позволяющие сравнить формы ФМР-спектров для пленки и ансамбля PF2 при $\alpha = 0^\circ$ (рис. 5а). Все значимые параметры (H_{\parallel} , H_{\perp} , ΔH , $4\pi M_{\text{eff}}$) как для пленки, так и для ансамблей всех типов близки друг к другу и значениям, типичным для пленок пермаллоя состава $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ с близкой к нулю величиной константы магнитострикции и данной толщины [14, 17].

Поскольку ФМР характеристики полученных ансамблей элементов оказались очень близкими к характеристикам сплошной пленки, то можно ожидать, что их применение в профилированных пленках в ГМИ конфигурации “ферромагнетик/проводник/ферромагнетик” окажется эффективным. При этом ансамбли с размером элементов 50 мкм и 70 мкм кажутся наиболее перспективными, так как обладают особенностями магнитной анизотропии, близкими к востребованным для ГМИ сенсорных элементов. Помимо желаемых электродинамических характеристик, подобные наноматериалы обладают повышенной величиной площади эффективной поверхности, широко востребованной в биодетектировании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложены, получены и сравнительно экспериментально исследованы магнитные наноматериалы: тонкие пленки FeNi и ансамбли периодических квадратных микроэлементов (размеры стороны квадрата 50, 70 и 300 мкм). Показано, что структура и микроволновые свойства ансамблей элементов близки друг к другу и к свойствам сплошных пленок пермаллоя. Предполагается, что магнитные структуры с размером

стороны квадратного элемента 50 и 70 мкм наиболее перспективны для проведения дальнейших исследований для последующего использования в составе многослойных ГМИ-элементов, повышая их чувствительность к внешнему магнитному полю.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России FEUZ-2020-0051. Отдельные измерения были выполнены с помощью SGIKER UPV/EHU.

Авторы подтверждают отсутствие конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hubert A., Rührig M. Micromagnetic analysis of thin-film elements (invited) // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. P. 6072–6077.
2. Kurlyandskaya G.V., Elbaile L., Alves F., Ahamada B., Barrué R., Svalov A.V., Vas'kovskiy V.O. Domain structure and magnetization process of a giant magneto-impedance geometry FeNi/Cu/FeNi(Cu)FeNi/Cu/FeNi sensitive element // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2004. V. 16. P. 6561–6568.
3. Sendur K., Challener W. Patterned medium for heat assisted magnetic recording // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 032503-3.
4. Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Русских И.В., Садчиков Ю.В. Использование планарных пермалловых микрочастиц для детектирования механических напряжений // *ЖТФ.* 2019. Т. 89. № 11. С. 1663–1668.
5. Panina L.V., Mohri K., Uchiyama T., Noda M., Bushida K. Giant magneto-impedance in co-rich amorphous wires and films // *IEEE Trans. Magn.* 1995. V. 31. № 2. P. 1249–1260.
6. Васьковский В.О., Савин П.А., Волчков С.О., Леполовский В.Н., Букреев Д.А., Бучкевич А.А. Эффекты наноструктурирования в магнитомягких пленках и

- пленочных элементах с магнитным импедансом // ЖТФ. 2013. Т. 83. С. 110–116.
7. *Correa M.A., Bohn F., Chesman C., da Silva R.B., Viegas A.D.C., Sommer R.L.* Tailoring the magneto-impedance effect of NiFe/Ag multilayer // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V. 43. P. 295004–7.
 8. *Kurlyandskaya G.V., Chlenova A.A., Fernández E., Lodewijk K.J.* FeNi-based flat magnetoimpedance nanostructures with open magnetic flux: New topological approaches // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 383. P. 220–225.
 9. *Бузников Н.А., Свалов А.В., Курляндская Г.В.* Влияние параметров многослойных пленочных структур на основе пермаллоя на чувствительность эффекта магнитного импеданса // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 3. С. 241–247.
 10. *Никитов С.А., Калябин Д.В., Лисенков И.В., Славин А.Н., Барабаненков Ю.Н., Осокин С.А., Садовников А.В., Бегинин Е.Н., Морозова М.А., Шаравский Ю.П., Филимонов Ю.А., Хивинцев Ю.В., Высоцкий С.Л., Сахаров, В.К. Павлов Е.С.* Магнетика – новое направление спинтроники и спинволновой электроники // *Успехи физ. наук.* 2015. Т. 185. № 10. С. 1099–1128.
 11. *Бузников Н.А., Курляндская Г.В.* Магнитный импеданс периодических частично профилированных многослойных пленочных структур // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 8. С. 809–815.
 12. *Scherrer P.* Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen // *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen.* 1918. V. 26. P. 98–100.
 13. *Kurlyandskaya G.V., Bhagat S.M., Luna C., Vazquez M.* Microwave absorption of nanoscale CoNi powders // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. P. 104308–6.
 14. *Kurlyandskaya G.V., Bhagat S.M., Svalov A.V., Fernandez E., Garcia-Arribas A., Barandiaran J.M.* FeNi-based film nanostructures for high frequency applications: design and characterization // *Solid State Phenom.* 2011. V. 168–169. P. 257–260.
 15. *Sugita Y., Fujiwara H., Sato T.* Critical thickness and perpendicular anisotropy of evaporated permalloy films with stripe domains // *Appl Phys. Lett.* 1967. V. 10. P. 229–232.
 16. *Свалов А.В., Курляндская Г.В., Хаммер Н., Савин П.А., Тутынина О.И.* Изменение “закритического” состояния пленок $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{16}\text{Cu}_5\text{Mo}_4$, полученных радиочастотным напылением // *ЖТФ.* 2004. Т. 74. № 7. С. 62–65.
 17. *Farle M.* Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers // *Reports on Progress in Physics.* 1998. V. 61. P. 755–826.

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

УДК 537.622

**ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ НА МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ
АТОМОВ ЖЕЛЕЗА И ХРОМА В МАХ-ФАЗАХ ВИДА $(\text{Cr}_{4-x}\text{Fe}_x)_{0.5}\text{SiC}$.
ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ**

© 2022 г. **Ф. Н. Томилин^{a, b, *}, А. А. Шубин^b, В. В. Козак^b, Д. А. Иванова^b, Н. А. Федорова^b,
Ю. С. Ольшевская^b, А. В. Ковалева^b, П. В. Аврамов^c, С. Г. Овчинников^{a, b}**

^aИнститут физики СО РАН, ул. Академгородок, 50/38, Красноярск, 660036 Россия

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

^cKyungpook National University, Тэгу, Ю. Корея

*e-mail: felixnt@gmail.com

Поступила в редакцию 08.11.2021 г.

После доработки 21.01.2022 г.

Принята к публикации 28.01.2022 г.

МАХ-фазы представляют собой семейство тройных слоистых соединений с формальной стехиометрией M_2AX и имеют слоистую гексагональную структуру. Расчеты с помощью функционала плотности ВЗЛР показывают, что путем варьирования соотношения между хромом и железом в МАХ-фазе $(\text{Cr}_{4-x}\text{Fe}_x)_{0.5}\text{SiC}$ можно менять параметры решетки и магнитный момент на атомах металла. В данной фазе замещение одного металла другим можно рассматривать как способ целенаправленного изменения их магнитных свойств.

Ключевые слова: теория функционала плотности, МАХ-фазы, эффект замещения

DOI: 10.31857/S0015323022070191

ВВЕДЕНИЕ

МАХ-фазам уделяется большое внимание исследователей благодаря уникальным физическим свойствам. К таким свойствам относятся высокая тепло- и электропроводность, значительная прочность, коррозионная стойкость в сочетании с устойчивостью к высокотемпературному окислению и термическим ударам [1–3]. Получены и исследуются МАХ-фазы, проявляющие магнитные свойства [4–8].

Особенность строения МАХ-фаз – система чередующихся атомных слоев с гексагональной структурой с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$. Общая формальная стехиометрия представляется формулой $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3...$), что обеспечивает большое количество возможных изоструктурных композиций. Возможные вариации чередования атомных слоев разного типа металла могут приводить к формированию необходимого магнитного порядка. Это делает подобные фазы модельными системами для изучения магнитных явлений в атомно-слоистых материалах. Поэтому ведется поиск устойчивых фаз [9, 10] и исследование их свойств.

Несмотря на то что, по мнению авторов [9], для фаз Cr_2SiC и Fe_2SiC отсутствует подтверждение образования устойчивых структур, тем не ме-

нее проведены расчеты магнитных и электронных свойств [11–15]. Эти соединения проявляют металлическую проводимость, для Fe_2SiC устойчивым является антиферромагнитное состояние.

Следует отметить ограниченное число работ по исследованию фаз Cr_2SiC и Fe_2SiC . Изучение изменения структурных и магнитных свойств при взаимном замещении атомов хрома и железа в структуре $(\text{Fe}_{4-x}\text{Cr}_x)_{0.5}\text{SiC}$ не проводили, хотя это представляет интерес с точки зрения регулирования свойств материала. Для других МАХ-фаз расчеты для подобной задачи проводили, в частности, для атомов хрома и марганца в GaC и AlC [5, 6, 16–18]. Было показано, что введение и увеличение содержания Mn в фазе $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$ приводит к росту среднего магнитного момента, приходящегося на атом. В настоящей работе в рамках теории функционала плотности рассмотрены изменения структурных свойств и спиновых состояний МАХ-фаз $(\text{Fe}_{4-x}\text{Cr}_x)_{0.5}\text{SiC}$ при варьировании металла.

МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности с использованием ВЗЛР функционала с базисом *pob-DZVP-rev2* [19] для всех

элементов, реализованного в пакете CRYSTAL 17 [20]. Пределы отсечки при оценке кулоновских и обменных рядов, появляющихся в уравнении самосогласованного поля (ССП) для периодических систем, были установлены на уровне 10^{-7} а.е. для допустимого отклонения кулоновского перекрытия, 10^{-7} а.е. для допустимого отклонения кулоновского проникновения, 10^{-7} а.е. для обменного перекрытия, допустимое отклонение 10^{-7} а.е. для обменного псевдоперекрытия в прямом пространстве и 10^{-14} а.е. для обменного псевдоперекрытия в обратном пространстве. Условие сходимости СПП задавали 10^{-6} а.е. от общей разницы энергии между двумя последовательными циклами [21]. Коэффициент усадки сетки Pack-Monkhorst [22] и Gilat [23, 24] имел одно и то же значение (параметр “SHRINK” принят равным 8). Градиенты по атомным координатам оценивали аналитически. Равновесная структура определена в рамках квазиньютоновского подхода с алгоритмом Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно по схеме обновления матрицы Гессе [25]. Параметры кристаллической ячейки и все координаты атомов оптимизировали полностью. В работе рассмотрено только упорядочение ферромагнитного типа. Полный спиновый магнитный момент на ячейку в начале расчетов задавали максимальным из возможных, который далее, в результате оптимизации, принимал свое равновесное значение для каждой структуры.

Для моделирования эффекта вариации атомов хрома и железа в MAX-фазе вида Me_2SiC , сначала рассчитали структуры Cr_2SiC и Fe_2SiC (рис. 1). Параметры решетки a и c , рассчитанные в работе [14], использовали в качестве исходных при оптимизации структуры Cr_2SiC . В дальнейшем оптимизацию геометрии проводили при последовательном замещении атомов хрома одним, двумя и тремя атомами железа соответственно. Данные MAX материалы можно представить как чередование атомных слоев типа $M-X-M-A-M-X-M$. Соответственно, при замещении одного металла другим возможно разное сочетание металлических слоев. Для примера, на рис. 1 (посередине) представлена кристаллическая структура с возможным замещением хрома на железо в соотношении 1 : 1, где слои чередуются как $Cr-Si-Fe-C-Fe-Si-Cr$. Для удобства приняли обозначения данной кристаллической структуры как $(CrFeFeCr)_{0,5}SiC$. По аналогии, для других рассчитанных структур, вводили подобное обозначение.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 2, с увеличением содержания железа в структуре MAX-фазы $(Cr_{4-x}Fe_x)_{0,5}SiC$ наблюдается изменение параметров и объема элементарных ячеек. Так, при 0% содержании желе-

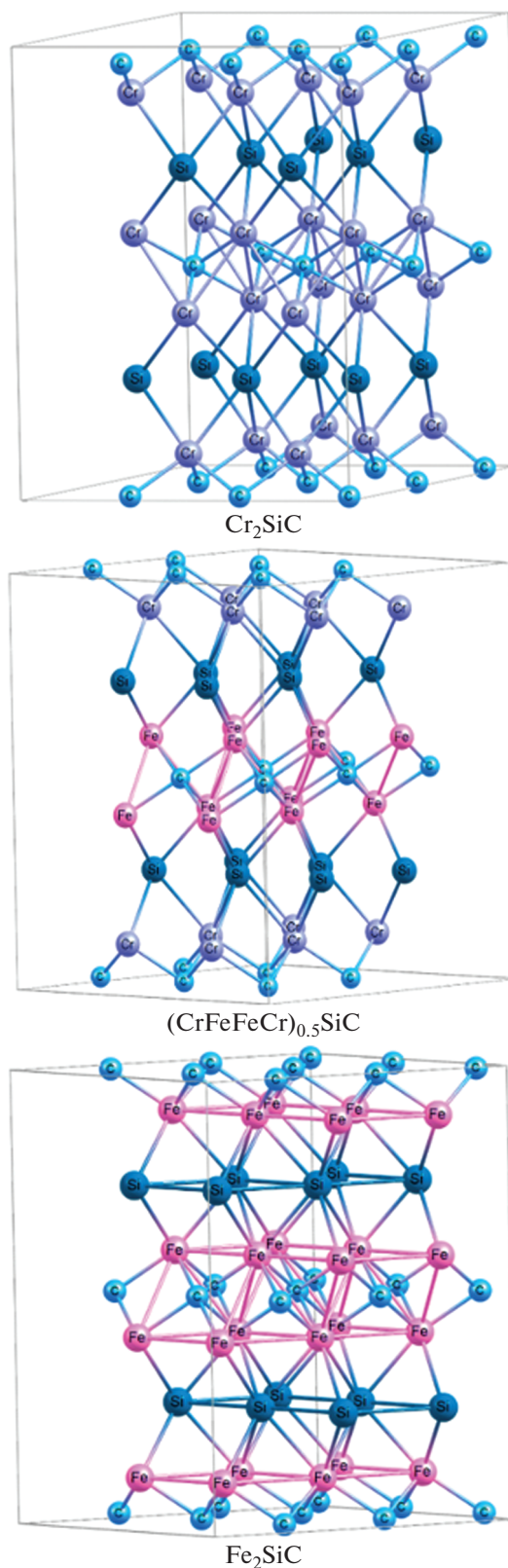


Рис. 1. Пример некоторых MAX фаз, рассчитанных в работе. Атомы углерода, кремния, хрома и железа обозначены голубым, темно-синим, розовым и фиолетовым цветом соответственно.

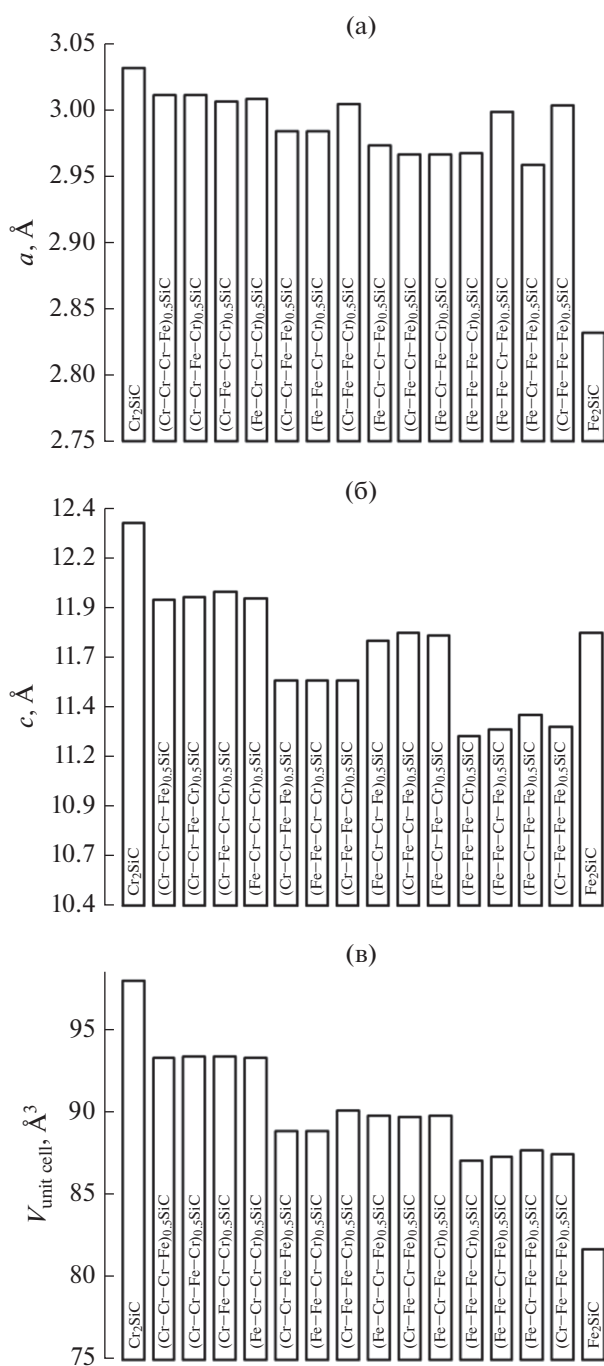


Рис. 2. Параметры рассчитанных структур в зависимости от состава МАХ-фазы $(Cr_{4-x}Fe_x)_{0.5}SiC$. (а) Параметр — *a*; (б) параметр — *c*; (в) объем элементарной ячейки.

за (Cr₂SiC) объем составляет 97.97 Å³, при 100% (Fe₂SiC) — 81.74 Å³, что соответствует различию данного параметра на 16%. Замещение атома хрома атомом железа приводит к тому, что объем фазы становится равным 94 Å³. Изменение объема элементарной ячейки можно связать с соотноше-

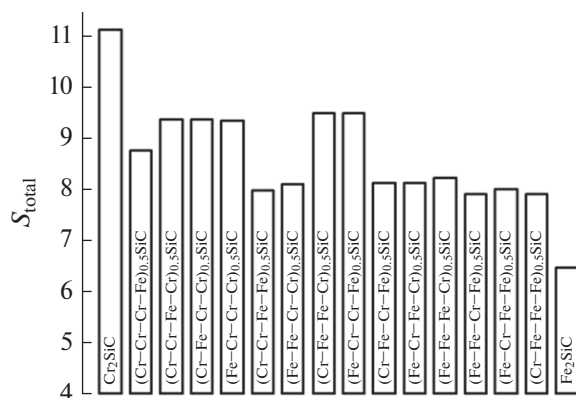


Рис. 3. Полный магнитный момент (в μ_B), приходящийся на ячейку, в зависимости от состава МАХ-фазы $(Cr_{4-x}Fe_x)_{0.5}SiC$.

нием атомных радиусов хрома и железа и с характером связи Fe–Si и Cr–Si.

Изменение параметра решетки *a* от Cr₂SiC до Fe₂SiC составляет не более 7% (рис. 2а). Варьирование данного параметра позволит создавать гибридные структуры. Например, на МАХ-фазы можно накладывать различные материалы, такие как графен, *h*-BN, и т.д. Для достижения максимального сопряжения между разными материалами обычно необходимо не более 5% в расхождении параметров кристаллической решетки. Соответственно, путем замещения возможно контролировать параметры решетки при создании гетероструктур.

При рассмотрении изменения полного магнитного момента, приходящегося на ячейку, в результате замещения металлов, можно отметить несколько интересных моментов (рис. 3). Во-первых, видно, что происходит снижение полного магнитного момента, приходящегося на ячейку, при введении железа в структуру МАХ-фазы. Во-вторых, в “чистом” виде МАХ-фазы с железом или хромом демонстрируют достаточно высокий полный магнитный момент ячейки (11.11 μ_B для 100% хрома и 6.47 μ_B для 100% железа). В-третьих, среди замещенных структур максимальные значения магнитного момента достигаются при введении одного атома железа (до 9.35 μ_B) или при введении двух атомов железа (до 9.48 μ_B), при чередовании металлов (например, Cr–Fe–Cr–Fe) (рис. 3).

Когда атомы хрома замещены атомами железа в одинаковой пропорции, но располагаются по соседней (например, Fe–Fe–Cr–Cr), уменьшение магнитного момента ячейки достигает 27% (с 11.11 до 8.13 μ_B). Такая же картина наблюдается при замещении атомов хрома на 3/4 атомами железа (снижение достигает 7.9–8.2 μ_B). Поэтому замещение видится эффективным инструментом для изменения магнитных свойств таких структур. При

Таблица 1. Полный магнитный момент системы (Т), приходящийся на ячейку и полный магнитный момент неэквивалентных атомов в МАХ-фазе с общей формулой $(Cr_{4-n}Fe_n)_{0.5}SiC$, при замещении хрома на железо

Номер атома**	Полный магнитный момент ячейки и неэквивалентных атомов металлов, μ_B															
	Cr–Cr–Cr–Cr	$(Cr_3Fe)_{0.5}SiC$				$(Cr_2Fe_2)_{0.5}SiC$				$(Cr_1Fe_3)_{0.5}SiC$				Fe–Fe–Fe–Fe		
		Cr–Cr–Cr–Fe	Cr–Cr–Fe–Cr	Cr–Fe–Cr–Cr	Fe–Cr–Cr–Cr	Cr–Cr–Fe–Fe	Fe–Fe–Cr–Cr	Cr–Fe–Fe–Cr	Fe–Cr–Cr–Fe	Cr–Fe–Cr–Fe	Fe–Cr–Fe–Cr	Fe–Fe–Fe–Cr	Fe–Fe–Cr–Fe		Fe–Cr–Fe–Fe	Cr–Fe–Fe–Fe
T	11.11	8.75	9.36	9.35	9.34	7.96	8.08	9.47	9.49	8.13	8.13	8.21	7.70	8.01	7.91	6.47
Cr1	3.29	2.74	3.14	3.18	–	2.86	–	3.04	–	2.77	–	–	–	–	2.82	–
Cr2	*	2.79	2.84	–	3.17	2.85	–	–	3.04	–	2.76	–	–	2.82	–	–
Cr3	*	3.06	–	2.85	3.13	–	2.94	–	3.05	2.76	–	–	2.91	–	–	–
Cr4	*	–	3.18	3.13	2.84	–	2.95	3.04	–	–	2.77	2.83	–	–	–	–
Fe1	–	–	–	–	2.14	–	1.98	–	2.37	–	2.13	2.17	2.54	2.51	–	1.77
Fe2	–	–	–	2.13	–	–	2.02	2.26	–	2.15	–	1.91	1.99	–	2.35	*
Fe3	–	–	2.14	–	–	2.04	–	2.45	–	–	2.15	2.51	–	2.17	1.85	*
Fe4	–	2.08	–	–	–	2.03	–	–	2.35	2.13	–	–	1.54	1.70	2.17	*

“*” – Подобный; “–” – отсутствует. “***” – обозначает соответствующий номер слоя металла в структуре $(Cr_{4-n}Fe_n)_{0.5}SiC$ снизу вверх в соответствии с рис. 1.

этом в зависимости от цели, меняя или вид замещения (например, с чередованием или нет), или концентрацию, можно достигать необходимого магнитного момента.

При рассмотрении табл. 1 можно отметить, за счет чего при последовательном замещении формируются такие магнитные свойства. Для системы с одним замещением хрома железом ($(Cr_3Fe)_{0.5}SiC$) у атомов хрома происходит снижение полного магнитного момента от 3.29 до 2.74–3.18 μ_B относительно незамещенной структуры (Cr_2SiC). Данное значение можно связать со степенью окисления Cr^{+3} . У атомов железа при этом наблюдается собственный магнитный момент 2.14 μ_B , что соответствует степени окисления Fe^{+2} .

При переходе к структуре с дважды замещенным хромом ($(Cr_2Fe_2)_{0.5}SiC$) можно отметить, что при последовательном замещении, когда образуется по два слоя одного сорта атомов (например, Fe–Fe–Cr–Cr), у атома хрома незначительно снижается собственный магнитный момент (до 2.95–2.85 μ_B). У железа собственный магнитный момент приобретает значение от 2.04 до 1.98 μ_B . Наблюдаемая картина подходит для степени окисления Cr^{+3} и Fe^{+2} соответственно (см. табл. 1). При таком замещении, но с чередованием атомных слоев металла, как Cr–Fe–Cr–Fe, наблюдается снижение полного магнитного момента на ячейку до 8.13 μ_B за счет как хрома (до 2.76 μ_B), так и железа (до 2.13 μ_B).

При переходе к структуре с трижды замещенным хромом ($(Cr_1Fe_3)_{0.5}SiC$), происходит незначительное изменение магнитного момента на атоме хрома (до 2.82 μ_B) и разнонаправленное изменение для атомов железа с большим разбросом значений от 1.54 до 2,54 μ_B (табл. 1). По всей вероятности, железо принимает различные степени окисления (Fe^{+2}/Fe^{+3}). Причем железо, находящееся в разных степенях окисления, сосуществует в одной кристаллической ячейке. В целом можно видеть, что варьированием соотношения между двумя металлами можно задавать магнитные свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Варьированием химического соотношения между двумя элементами металла можно изменять магнитные свойства и структурные параметры ячейки. Расчеты показывают, что замещение может быть эффективным способом настройки магнитных свойств. В частности, в структурах при переходе от Cr_2SiC до Fe_2SiC отмечается изменение полного магнитного момента ячейки от 11.11 до 6.47 μ_B . Для структур с одним атомом железа и тремя атомами хрома, в зависимости от чередования слоев металла, изменение полного магнитного момента ячейки составляет от 8.75 до 9.36 μ_B . В случае структур с двумя атомами железа и двумя атомами хрома, изменение составляет от 7.96 до 9.49 μ_B .

Для структур с одним атомом хрома и тремя атомами железа — от 7.70 до 8.21 μ_B .

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 21-12-00226, <http://rscf.ru/project/21-12-00226/> и при поддержке Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (МВС-100К и МВС-10П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsoum M., El-Raghy T. The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials // American Scientist. Sigma Xi. 2001. V. 89. № 4. P. 334.
2. Smetkin A., Maiorova I. Properties of materials based on the MAX-phases (Review) // PNIPU Bulletin. The mechanical engineering, materials science. PNRPU Publishing House. 2015. № 4. P. 120–138.
3. Ingason A.S., Dahlqvist M., Rosen J. Magnetic MAX phases from theory and experiments; A review // J. Phys. Cond. Matter. 2016. V. 28. № 43. P. 433003–433021.
4. Ingason A.S., Petruhins A., Dahlqvist M., Magnus F., Mockute A., Alling B., Hultman L., Abrikosov I.A., Persson P.O.Å., Rosen J. A nanolaminated magnetic phase: Mn_2GaC // Mater. Research Letters. 2014. V. 2. № 2. P. 89–93.
5. Mockute A., Persson P.O.Å., Magnus F., Ingason A.S., Olafsson S., Hultman L., Rosen J. Synthesis and characterization of arc deposited magnetic $(Cr,Mn)_2AlC$ MAX phase films // Phys. Stat. Sol. 2014. V. 8. № 5. P. 420–423.
6. Salikhov R., Semisalova A.S., Petruhins P., Ingason A.S., Rosen J., Wiedwald U., Farle M. Magnetic anisotropy in the $(Cr_{0.5}Mn_{0.5})_2GaC$ MAX phase // Mater. Research Letters. 2015. V. 3. № 3. P. 156–160.
7. Salikhov R., Meshkian R., Weller D., Zingsem B., Spodig D., Lu J., Ingason A.S., Zhang H., Rosen J., Wiedwald U., Farle M. Magnetic properties of nanolaminated $(Mo_{0.5}Mn_{0.5})_2GaC$ MAX phase // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. № 16. P. 163904–163911.
8. Barsoum M.W., El-Raghy T. The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials // American Scientist. Sigma Xi. 2001. V. 89. № 4. P. 334.
9. Ohmer D., Opahle I., Singh H.K., Zhang H. Stability predictions of magnetic M_2AX compounds // J. Physics Condensed Matter. 2019. V. 31. № 40. P. 405902–405908.
10. Aryal S., Sakidja R., Barsoum M. W., Ching W.-Y. A genomic approach to the stability, elastic, and electronic properties of the MAX phases // Phys. Stat. Sol. (B) Basic Research. 2014. V. 251. № 8. P. 1480–1497.
11. Liao T., Wang J., Zhou Y. Chemical bonding and mechanical properties of M_2AC ($M = Ti, V, Cr, A = Al, Si, P, S$) ceramics from first-principles investigations // J. Mater. Research. 2009. V. 24. № 2. P. 556–564.
12. Ghebouli B., Ghebouli M. A., Fatmi M., Louail L., Chihi T., Bouhemadou A. First-principles calculations of structural, electronic, elastic and thermal properties of phase M_2SiC ($M = Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta$ and W) // Trans. Nonfer. Met. Soc. of China (English Edition). Nonferrous Metals Society of China. 2015. V. 25. № 3. P. 915–925.
13. Ghebouli M. A., Ghebouli B., Fatmi M., Bouhemadou A. Theoretical prediction of the structural, elastic, electronic and thermal properties of the MAX phases X_2SiC ($X = Ti$ and Cr) // Intermetallics. 2011. V. 19. № 12. P. 1936–1942.
14. Metadger N., Beldi L., Bouhafs B., Ruterana P. Electronic and magnetic properties of Fe_2SiC // European Phys. Journal B. 2014. V. 87. № 10. P. 240–249.
15. Luo W., Ahuja R. Magnetic $Fe_{n+1}AC_n$ ($n = 1, 2, 3$, and $A = Al, Si, Ge$) phases: from ab initio theory // J. Physics: Condensed Matter. 2008. V. 20. № 6. P. 64217.
16. Mockute A., Dahlqvist M., Emmerlich J., Hultman L., Schneider J.M., Persson P.O.Å., Rosen J. Synthesis and ab initio calculations of nanolaminated $(Cr,Mn)_2AlC$ compounds // Phys. Rev. B – Condensed Matter and Mater. Phys. 2013. V. 87. № 9. P. 094113.
17. Novoselova I.P., Petruhin A., Wiedwald U., Weller D., Rosen J., Farle M., Salikhov R. Long-term stability and thickness dependence of magnetism in thin $(Cr_{0.5}Mn_{0.5})_2GaC$ MAX phase films // Mater. Research Letters. 2019. V. 7. № 4. P. 159–163.
18. Dahlqvist M., Alling B., Abrikosov I.A., Rosen J. Magnetic nanoscale laminates with tunable exchange coupling from first principles // Phys. Rev. B – Condensed Matter and Mater. Phys. 2011. V. 84. № 22. P. 220403–220408.
19. Oliveira D.V., Laun J., Peintinger M.F., Bredow T. BSSE-correction scheme for consistent Gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations // J. Comput. Chem. 2019. V. 40. P. 2364.
20. Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Civalieri B., Maschio L., Rérat M., Casassa S. M., Baima J., Salustro S., Kirtman B. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. P. e1360.
21. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civalieri B., Doll K., Harrison N.M., Bush I.J., D'Arco P., Llunell M., Causà M., Noël Y., Maschio L., Erba A., Rerat M., Casassa S. CRYSTAL17 User's Manual // University of Torino, Torino. 2017.
22. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 5188.
23. Gilat G., Raubenheimer L.J. Accurate numerical method for calculating frequency-distribution in solids // Phys. Rev. 1966. V. 144. P. 390.
24. Gilat G. Analysis of methods for calculating spectral properties in solids // J. Comp. Phys. 1972. V. 10. P. 432.
25. Civalieri B., D'Arco Ph., Orlando R., Saunders V.R., Dovesi R. Hartree–Fock geometry optimisation of periodic systems with the Crystal code // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 348. P. 131–138.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622

СООТНОШЕНИЕ 90- И 180-ГРАДУСНОГО ОБМЕННЫХ ВКЛАДОВ В МОНООКСИДАХ NiO И CoO ПРИ ОБЫЧНОМ И ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

© 2022 г. С. И. Полукеев^а *, В. А. Гавричков^а, С. Г. Овчинников^б^аИнститут физики СО РАН, ул. Академгородок, 50/38, Красноярск, 660036 Россия^бСибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

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

Поступила в редакцию 10.11.2021 г.

После доработки 31.01.2022 г.

Принята к публикации 31.01.2022 г.

Дана оценка 90- и 180-градусного суперобменного взаимодействия в мотт-халлардовских диэлектриках NiO и CoO при обычных условиях и под высоким гидростатическим давлением, приводящим к спиновому кроссоверу на магнитных ионах. Показано, что магнитное упорядочение в данных материалах полностью определяется 180-градусным суперобменом во второй координационной сфере.

Ключевые слова: обменное взаимодействие, мотт-халлардовский диэлектрик, спиновый кроссовер

DOI: 10.31857/S0015323022070154

ВВЕДЕНИЕ

Монооксиды переходных $3d$ -металлов составляют важный класс мотт-халлардовских диэлектриков [1, 2], обладающих широкой $d-d$ -диэлектрической щелью корреляционного типа [3], которая появляется благодаря сильному кулоновскому отталкиванию электронов на магнитных ионах. Благодаря их простой кристаллической структуре каменной соли они были выбраны в качестве тестовых образцов для различных теоретических подходов. Электронные свойства этих материалов были предметом множества обсуждений [4]. Были также проведены интенсивные экспериментальные исследования с целью определить природу магнитного упорядочения и величину орбитальных вкладов во всем ряду [5–7].

Магнитная структура простых монооксидов MnO, NiO и CoO была установлена методом нейтронной дифракции в [8]. В этой структуре ФМ-слои (111) упорядочены антиферромагнитно. Каждый магнитный момент параллелен шести ближайшим соседям и антипараллелен остальным шести ближайшим соседям [6]. Это упорядочение обусловлено суперобменным взаимодействием между вторыми соседями через кислородные p -орбитали [9].

Из-за структурных особенностей монооксидов их магнитное состояние определяется как 90, так и 180-градусными обменами [10]. При этом результирующим магнитным упорядочением явля-

ется АФМ-упорядочение с температурой Нееля 533 К [11]. Преобладающим вкладом в суперобмен является антиферромагнитный 180-градусный обмен между вторыми соседями $J_2 = 221$ К (19.01 мЭВ). Вклад 90-градусного обмена между ближайшими соседями имеет ФМ-характер и сильно уступает по величине: $J_2 = 15.9$ К (1.37 мЭВ) [11].

Цель данной работы – найти отношение величин 90- и 180-градусного обмена в NiO и CoO при обычных условиях и под высоким давлением с помощью обобщенного метода сильной связи (ГТВ), который применяли в работах [12–17] для изучения обменного взаимодействия в магнитных диэлектриках под оптической накачкой и сверхвысоким давлением.

ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ОКСИДАХ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ПРИ ОБЫЧНОМ ДАВЛЕНИИ

Суперобменное взаимодействие, ответственное за магнитную структуру мотт-халлардовских диэлектриков, обусловлено рождением виртуальных электрон-дырочных пар, которые можно графически представить в виде обменных петель [12]. Суперобменный гамильтониан

$$\hat{H}_s = - \sum_{i \neq j} J_{ij}^{tot} \left(\hat{S}_{i n_0} \hat{S}_{j n_0} - \frac{1}{4} \hat{n}_{i n_0}^{(h)} \hat{n}_{j n_0}^{(e)} \right) \quad (1)$$

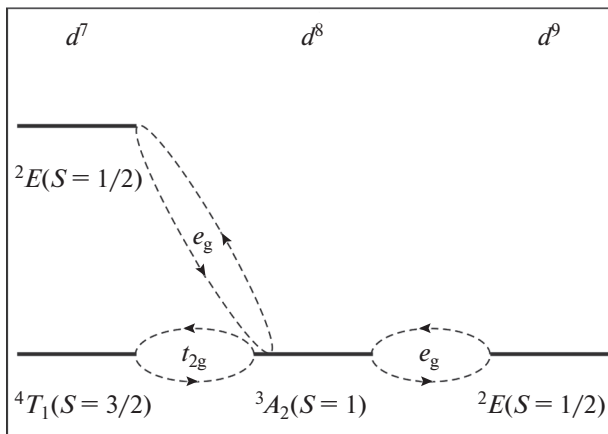


Рис. 1. Обменные петли, участвующие в суперобменном взаимодействии в NiO при обычном давлении.

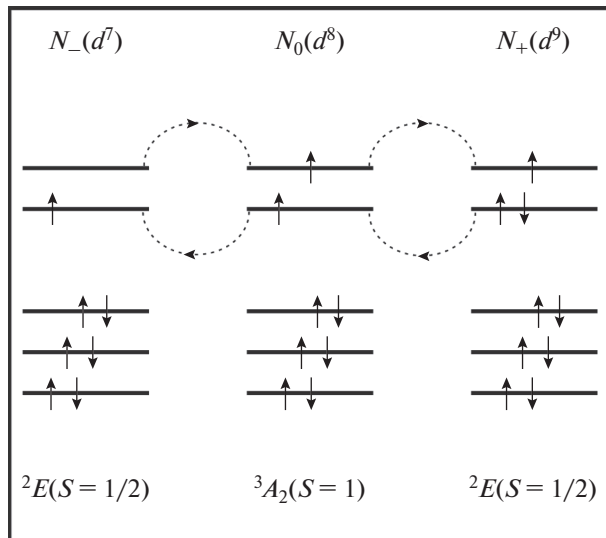


Рис. 2. Схема обменной петли $J_{2E,2E}^{AFM}$, дающей основной вклад в 180° суперобмен в NiO при обычном давлении.

представляет собой сумму вкладов от всех основных и возбужденных состояний:

$$J_{ij}^{tot} = \sum_{he} \frac{J_{ij}(h,e)}{(2S_h + 1)(2S_{n_0} + 1)}, \quad (2)$$

где индекс n_0 обозначает основное состояние магнитного иона в конфигурации d^n , h и e – состояния с добавлением одной дырки (d^{n-1}) и одного электрона (d^{n+1}) соответственно. Спиновые множители в знаменателе появляются из-за одноэлектронного характера суперобменного взаимодействия и отражают кратность вырождения термов, участвующих в данной обменной петле.

Знак каждого вклада определяется соотношением спинов электронного и дырочного термов $S(d^{n-1}) = S(d^{n+1})$ (АФМ) или $S(d^{n-1}) = S(d^{n+1}) \pm 1$ (ФМ) [12, 18]. Величина вклада в суперобмен равна $J = \frac{2t(\gamma)^2}{\Delta}$, где $t(\gamma)$ – интеграл перескока, $\gamma = 90^\circ, 180^\circ$ – угол суперобмена, $\Delta = E(d^{n-1}) + E(d^{n+1}) - 2E(d^n)$ – энергетический знаменатель, являющийся обобщением параметра U в модели Хаббарда. Также учитывается величина перекрытия орбиталей, участвующих в образовании электрон-дырочной пары. Основной вклад в 180° -градусный обмен дают обменные петли с перекрытием $e_g - e_g$, а в 90° -градусный – с перекрытием $e_g - t_{2g}$, которое уступает по величине в $\sqrt{3}$ раз, поэтому $t(180^\circ) = \sqrt{3}t(90^\circ)$.

Из рис. 1 видно, что основной вклад в 180° обмен в NiO дает одна АФМ обменная петля $J(180^\circ) = J_{2E,2E}^{AFM}$, схема которой представлена на рис. 2.

Найдем энергии участвующих в суперобмене состояний и вычислим энергетический знаменатель:

$$E(d^7) = 21U - 9J_H - 18Dq_{CO}^*, \quad (3)$$

$$E(d^8) = 28U - 13J_H - 12Dq, \quad (4)$$

$$E(d^9) = 36U - 16J_H - 6Dq, \quad (5)$$

$$\Delta(180^\circ) = E(d^7) + E(d^9) - 2E(d^8) = U + J_H. \quad (6)$$

Главный вклад в 90° суперобмен дает ФМ-обменная петля $J(90^\circ) = J_{4T_1,2E}^{FM}$, показанная на рис. 3.

Энергии состояний и энергетический знаменатель для этой обменной петли равны:

$$E(d^7) = 21U - 11J_H - 8Dq, \quad (7)$$

$$E(d^8) = 28U - 13J_H - 12Dq, \quad (8)$$

$$E(d^9) = 36U - 16J_H - 6Dq, \quad (9)$$

$$\Delta(90^\circ) = E(d^7) + E(d^9) - 2E(d^8) = U + 10Dq - J_H. \quad (10)$$

Тогда величины 180° - и 90° -градусного обменных вкладов имеют вид:

$$J(180^\circ, P) = -\frac{11}{23} \frac{2t(180^\circ, P)^2}{U + J_H}, \quad (11)$$

$$J(90^\circ, P) = \frac{11}{43} \frac{2t(90^\circ, P)^2}{3U + 10Dq(P) - J_H}, \quad (12)$$

причем интеграл перескока $t(180^\circ, P)$ и параметр кристаллического поля $10Dq(P)$ меняются с дав-

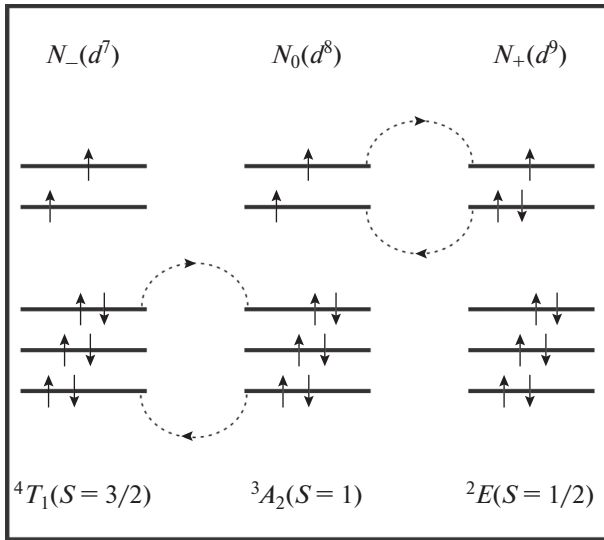


Рис. 3. Схема обменной петли $J_{4T_1, 2E}^{FM}$, дающей основной вклад в 90-градусный суперобмен в NiO при обычном давлении.

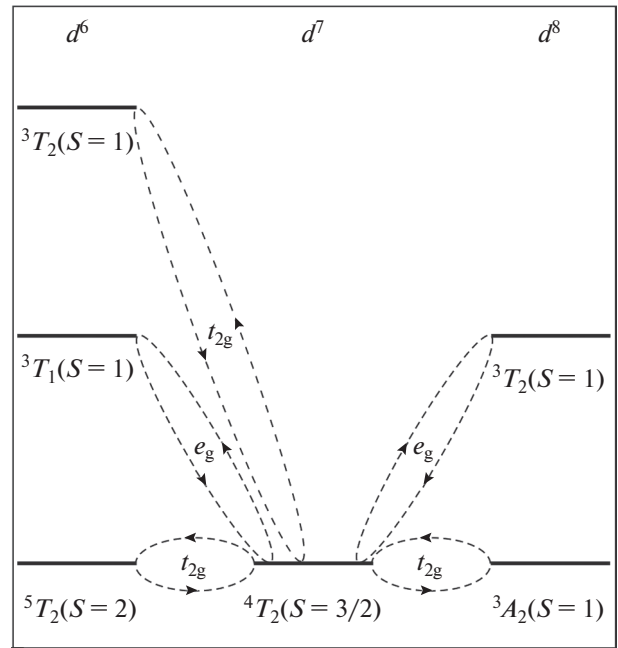


Рис. 4. Обменные петли, участвующие в суперобменном взаимодействии в CoO при обычном давлении.

лением по линейным законам $t(\gamma, P) = t_0(\gamma) + \alpha_i P$ и $10Dq(P) = 10Dq(0) + \alpha_\Delta P$, где $t_0(\gamma)$ и $10Dq(0)$ – значения при обычном атмосферном давлении, $\alpha_i = 0.815$ мэВ/ГПа, $\alpha_\Delta = 7.28$ мэВ/ГПа, [19]. Следуя работе [19], используем значения параметров $U = 5.45$ эВ, $J_H = 0.75$ эВ, $10Dq(0) = 1$ эВ, и найдем отношение обменных вкладов при обычном давлении:

$$\left| \frac{J(180^\circ, P_0)}{J(90^\circ, P_0)} \right| \approx 6. \quad (13)$$

Случай CoO имеет важное отличие. Из рис. 4 можно видеть, что основной вклад в 90-градусный суперобмен дается не одной, а двумя петлями противоположного знака $J^{FM}(90^\circ) = J_{5T_2, 3T_2}^{FM}$ и $J^{AFM}(90^\circ) = J_{3T_1, 3A_2}^{AFM}$, схемы которых представлены на рис. 5 и рис. 6. При этом имеется одна АФМ петля $J(180^\circ) = J_{3T_1, 3T_2}^{AFM}$, определяющая характер 180-градусного суперобмена (рис. 7).

Проделав аналогичные вычисления, получим вклады от этих петель:

$$J(180^\circ, P) = -\frac{11}{34} \frac{2t(180^\circ, P)^2}{U + 2J_H}, \quad (14)$$

$$J^{FM}(90^\circ, P) = \frac{11}{54} \frac{2t(90^\circ, P)^2}{4U + 10Dq(P) - J_H}, \quad (15)$$

$$J^{AFM}(90^\circ, P) = -\frac{11}{34} \frac{2t(90^\circ, P)^2}{4U + 10Dq(P) + 2J_H}. \quad (16)$$

Результирующий 90-градусный суперобмен имеет величину $J(90^\circ, P) = J^{FM}(90^\circ, P) + J^{AFM}(90^\circ, P)$. При обычном давлении отношение обменных интегралов равно

$$\left| \frac{J(180^\circ, P_0)}{J(90^\circ, P_0)} \right| \approx 21. \quad (17)$$

Мы видим, что 90-градусный обмен уступает 180-градусному на порядок. В отличие от случая

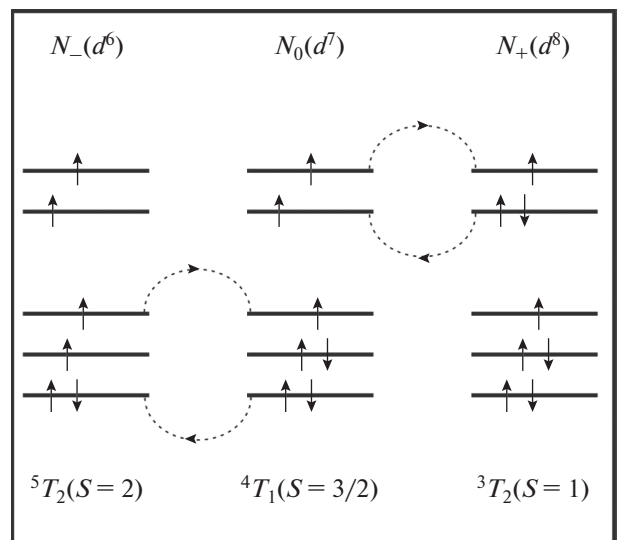


Рис. 5. Схема обменной петли $J_{5T_2, 3T_2}^{FM}$, дающей вклад в 90-градусный суперобмен в CoO при обычном давлении.

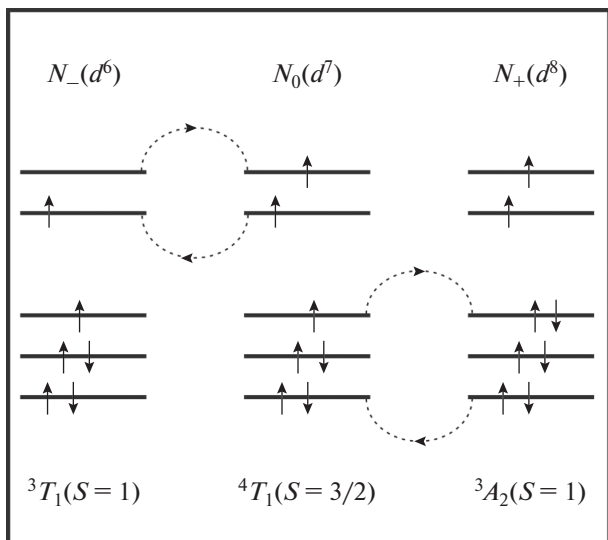


Рис. 6. Схема обменной петли $J_{3T_1, 3A_2}^{AFM}$, дающей вклад в 90-градусный суперобмен в CoO при обычном давлении.

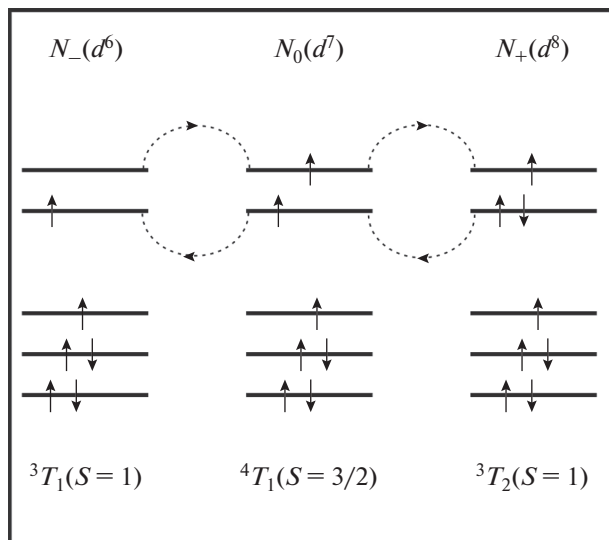


Рис. 7. Схема обменной петли $J_{3T_1, 3T_2}^{AFM}$, дающей основной вклад в 180-градусный суперобмен в CoO при обычном давлении.

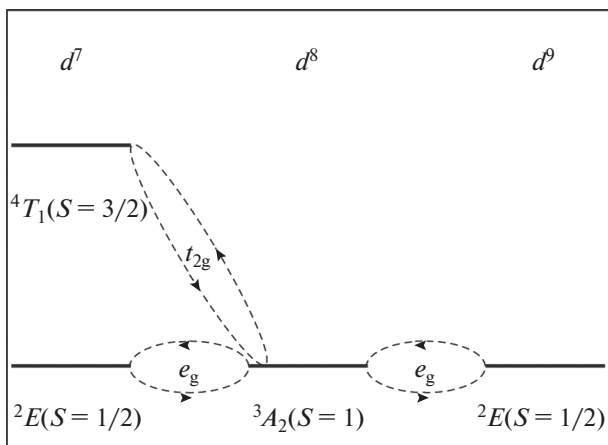


Рис. 8. Обменные петли, определяющие суперобмен в NiO при высоких давлениях. Спиновый кроссовер в дырочном секторе d^7 не приводит к изменению знака суперобмена.

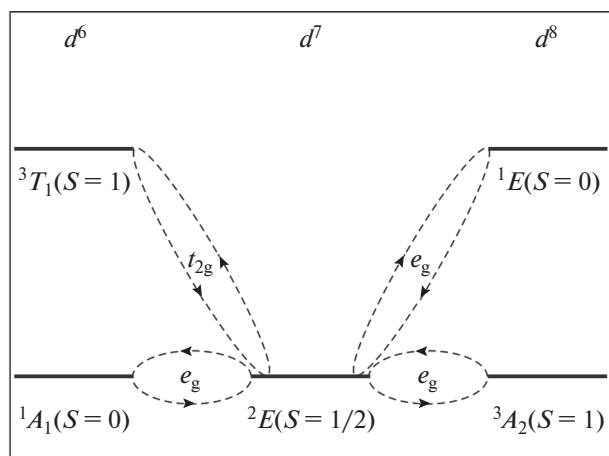


Рис. 9. Обменные петли, определяющие суперобмен в CoO после спинового кроссовера, вызванного ростом кристаллического поля при высоком давлении.

NiO, это связано с величиной вклада от каждой обменно-связанной пары ионов, ФМ и АФМ 90-градусные обменные вклады в значительной степени компенсируют друг друга.

ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ОКСИДАХ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Рост кристаллического поля, вызванный сверхвысоким гидростатическим давлением, приводит к спиновому кроссоверу в магнитных ионах с конфигурацией d^4-d^7 , в результате чего изменяется величина обменного взаимодействия [12, 16].

Как видно из рис. 8, высокое давление оказывает влияние на величину суперобмена в NiO, но

он определяется теми же обменными петлями, что и при нормальном давлении. Из формул (11) и (12) можно видеть, что 180-градусный обмен монотонно растет с давлением, а 90-градусный монотонно убывает из-за роста знаменателя. При критическом давлении $P_c \approx 57$ ГПа, соответствующем спиновому кроссоверу, их отношение равно

$$\left| \frac{J(180^\circ, P_c)}{J(90^\circ, P_c)} \right| \approx 11. \tag{18}$$

Однако в случае CoO спиновый кроссовер на ионах кобальта, имеющих электронную конфигурацию d^7 , приводит к изменению характера 180-градусного суперобмена с АФМ на ФМ (рис. 9).

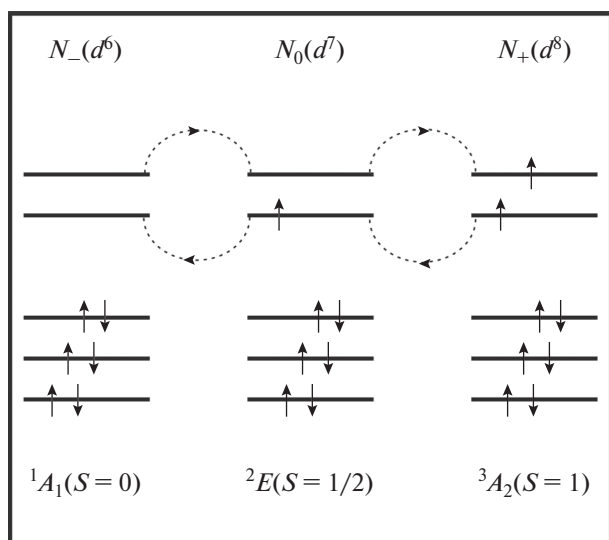


Рис. 10. Схема обменной петли $J_{1A_1, 3A_2}^{FM}(180^\circ)$, дающей основной вклад в 180-градусный суперобмен в CoO после спинового кроссовера при высоком давлении.

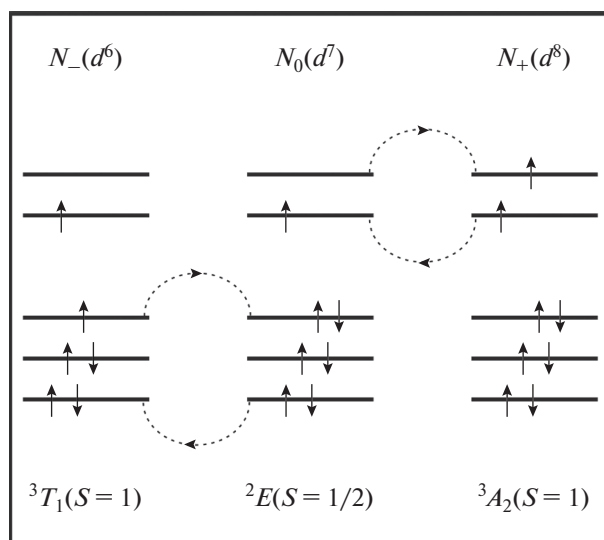


Рис. 11. Схема обменной петли $J_{3T_1, 3A_2}^{AFM}(90^\circ)$, дающей вклад в 90-градусный суперобмен в CoO после спинового кроссовера при высоком давлении.

Основной вклад в 180-градусный суперобмен теперь дается ферромагнитной обменной петлей $J(180^\circ) = J_{1A_1, 3A_2}^{FM}$ (см. рис. 10) и имеет величину

$$J(180^\circ, P) = \frac{11}{12} \frac{2t(180^\circ, P)^2}{U - J_H}. \quad (19)$$

Величина 90-градусного суперобмена также претерпевает изменения, однако по-прежнему имеет два противоположных по знаку вклада, определяемых обменными петлями $J^{AFM}(90^\circ) = J_{3T_1, 3A_2}^{AFM}(90^\circ)$ (см. рис. 11) и $J^{FM}(90^\circ) = J_{3T_1, 1E}^{FM}(90^\circ)$ (см. рис. 12).

Эти вклады имеют значения:

$$J^{AFM}(90^\circ, P) = -\frac{11}{32} \frac{2t(90^\circ, P)^2}{2U + 10Dq(P) - 2J_H} \quad (20)$$

и

$$J^{FM}(90^\circ, P) = \frac{11}{32} \frac{2t(90^\circ, P)^2}{2U + 10Dq(P) - J_H}. \quad (21)$$

При давлении $P_c \approx 90$ ГПа, соответствующем спиновому кроссоверу [20], результирующий 90-градусный суперобмен имеет ничтожную величину по сравнению со 180-градусным:

$$\left| \frac{J(180^\circ, P_c)}{J(90^\circ, P_c)} \right| \approx 110. \quad (22)$$

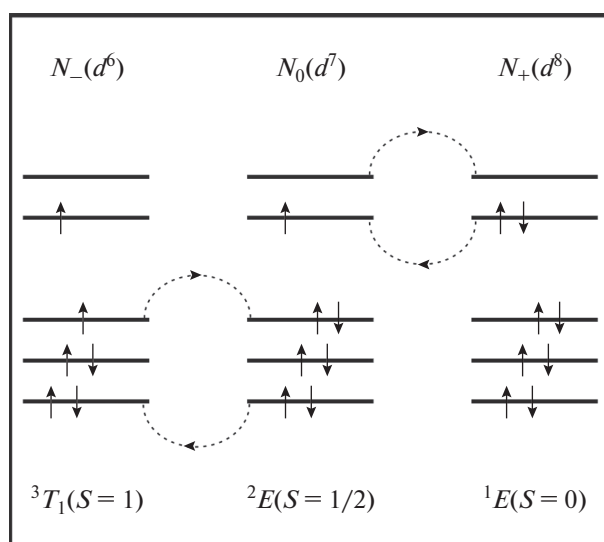


Рис. 12. Схема обменной петли $J_{3T_1, 1E}^{FM}(90^\circ)$, дающей основной вклад в 180-градусный суперобмен в CoO после спинового кроссовера при высоком давлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в монооксидах NiO и CoO со структурой каменной соли 180-градусный обмен во второй координационной сфере в значительной степени превосходит 90-градусный суперобмен ближайших соседей и определяет магнитное упорядочение вещества. С ростом давления отношение $|J(180^\circ)/J(90^\circ)|$ монотонно возрастает и при высоких давлениях, соответствующих спино-

вому кроссоверу на магнитных ионах d^7 , 90-градусный вклад пренебрежимо мал.

Данная работа была поддержана Российским Научным Фондом, проект № 18-12-00022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mott N.F.* The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals // *Proc. Phys. Soc.* 1949. V. 62 P. 416.
2. *Hubbard J.* Electron correlations in narrow energy bands III. An improved solution // *Proc. Roy. Soc.* 1964. A281. P. 401.
3. *De Boer J.H., Verwey E.J.W.* The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals // *Proc. Phys. Soc.* 1937. V. 49 P. 59.
4. *Cox P.A.* Transition metal oxides. Oxford University Press, 1992. 284 с.
5. *Fernandez V., Vettier C., de Bergevin F., Giles C., Neubeck W.* Observation of orbital moment in NiO // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. P. 7870.
6. *Ressouche E., Kernavanois N., Regnault L.P., Henry J.Y.* Magnetic structures of the metal monoxides NiO and CoO re-investigated by spherical neutron polarimetry // *Physica B.* 2006. V. 385–386. P. 394–397.
7. *Neubeck W., Vettier C., de Bergevin F., Yakhou F., Mannix D., Ranno L., Chatterji T.* Orbital moment determination of simple transition metal oxides using magnetic X-ray diffraction // *J. Phys. Chem. Solids.* 2001. V. 62. P. 2173–2180.
8. *Shull C.G., Strauser W.A., Wollan E.O.* Neutron diffraction by paramagnetic and antiferromagnetic substances // *Phys. Rev.* 1951. V. 83. P. 333–345.
9. *Anderson P.W.* Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction // *Phys. Rev.* 1950. V. 79. P. 350–356.
10. *Hutchings M.T., Samuelsen E.J.* Measurement of spin-wave dispersion in NiO by inelastic neutron scattering and its relation to magnet properties // *Phys. Rev. B.* 1972. V. 6. № 2. P. 3447–3461.
11. *Tomlison J.R., Domash L., Hay R.G., Montgomery C.W.* The high temperature heat content of nickel oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. V. 77. P. 909–910.
12. *Gavrichkov V.A., Polukeev S.I., Ovchinnikov S.G.* Cation spin and superexchange interaction in oxide materials below and above spin crossover under high pressure // *Phys. Rev. B.* 2020. V. 101. P. 094409.
13. *Gavrichkov V.A., Polukeev S.I., Ovchinnikov S.G.* Contribution from optically excited many-electron states to superexchange interaction in Mott-Hubbard insulators // *Phys. Rev. B.* 2017. V. 95. P. 144424.
14. *Ovchinnikov S.G., Gavrichkov V.A., Polukeev S.I., Malakhivskii A.V.* Exchange interaction between the excited states of magnetic ions // *PMM.* 2019. V. 13. P. 91–94.
15. *Polukeev S.I., Gavrichkov V.A., Ovchinnikov S.G.* Effects of optical intra-gap transitions on superexchange interaction in La_2CuO_4 with nonequilibrium photoexcited centers // *J. Siberian Federal University. Mathematics & Physics.* 2028. V. 11. № 2. P. 159–170.
16. *Gavrichkov V.A., Polukeev S.I., Ovchinnikov S.G.* Superexchange interaction in magnetic insulators with spin crossover // *JETP.* 2018. V. 127. P. 713–720.
17. *Mikhaylovskiy R.V., Huisman T.J., Gavrichkov V.A., Polukeev S.I., Ovchinnikov S.G., Afanasiev D., Pisarev R.V., Rasing Th., Kimel A.V.* Resonant pumping of $d-d$ crystal field electronic transitions as a mechanism of ultrafast optical control of the exchange interactions in iron oxides // *Phys. Rev. Lett.* 2020. V. 125. P. 157201.
18. *Irkhin V.Yu., Irkhin Yu.P.* Exchange interaction in crystals with orbit-degenerate atomic configurations // *JETP* 1993. V. 104. P. 3868–3885.
19. *Овчинников С.Г., Овчинникова Т.М.* Электронные свойства NiO при сверхвысоких давлениях // *ЖЭТФ.* 2021. Т. 160. Вып. 3. С. 443–452.
20. *Гавричков В.А., Орлов Ю.С., Овчинникова Т.М., Овчинников С.Г.* Механизмы перехода диэлектрик–металл и спинового кроссовера в CoO при высоких давлениях // *ЖЭТФ.* 2020. Т. 112. Вып. 4. С. 258–262.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МУЛЬТИФЕРРОИКАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

© 2022 г. А. К. Звездин^{a, b}, З. В. Гареева^{c, d, *}, С. М. Чен^e^aИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия^bВысшая школа экономики, ул. Мясницкая, 20, Москва, 100000 Россия^cФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук, просп. Октября, 151, Уфа, 450075 Россия^dФизико-технический институт, Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450076 Россия^eLaboratory of Dielectric Materials, Zhejiang University, Hangzhou, 310027 People's Republic of China

*e-mail: zukhrazgy@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.11.2021 г.

После доработки 17.12.2021 г.

Принята к публикации 04.02.2022 г.

Исследованы механизмы магнитоэлектрических эффектов в мультиферроиках с прафазой перовскита, акцентируя внимание на взаимосвязи кристаллографических дисторсий с магнитными и сегнетоэлектрическими свойствами. Показано, что кристаллографические дисторсии приводят к формированию системы электрических дипольных моментов, упорядоченных по антисегнетоэлектрической **D**-моду в мультиферроике RCrO₃. Определены полярные и аксиальные структурные параметры порядка RCrO₃ и проведена их классификация по неприводимым представлениям пространственной группы симметрии D_{2h}^{16} . Рассмотрены магнитные и сегнетоэлектрические свойства структур Раддлесдена–Поппера.

Ключевые слова: мультиферроики, магнитоэлектрический эффект, перовскиты, симметрия

DOI: 10.31857/S001532302207021X

1. ВВЕДЕНИЕ

Мультиферроики, многофункциональные материалы с несколькими видами упорядочения, открывают широкие перспективы для развития инновационных энергосберегающих технологий для нанoeлектроники, что связано с возможностью переключения магнитного порядка за счет электрического поля и эффективного преобразования магнитной энергии в электрическую и наоборот. На основе мультиферроиков проектируются элементы магнитной памяти (MRAM), высокочувствительные сенсоры и датчики магнитного поля, разрабатываются логические устройства нового поколения (MESO) и элементы нейросетевых технологий [1–3].

Несмотря на большое число известных на сегодняшний день материалов, в той или иной степени обладающих магнитоэлектрическими свойствами, вопрос о физических механизмах и природе магнитоэлектрических эффектов остается открытым. Большой интерес для исследований представляют однофазные мультиферроики, в которых магнитные и сегнетоэлектрические свойства реализу-

ются в одной кристаллической фазе. В этом отношении перспективными материалами являются мультиферроидные структуры, полученные на основе ABO₃ – перовскитов. К наиболее известным соединениям такого типа относятся феррит висмута (BiFeO₃), манганиты (AMnO₃, A = Bi, Y, Lu, R – редкоземельный элемент), редкоземельные ортоферриты (RFeO₃) [4]. Исследования последних лет продемонстрировали наличие магнитоэлектрических свойств у топологических изоляторов Bi_xMn_{1-x}Te₂ с прафазой перовскита [5]; все больший интерес исследователей привлекают слоистые структуры типа Раддлесдена–Поппера (РП) [6–9], представляющие собой гомологический ряд $A_nB_nO_{3n-2}$ перовскитов, в которых электрическая поляризация может достигать величин $P_s \sim 20$ мкС/см², а сегнетоэлектрическое упорядочение устанавливаться при высоких температурах $T_C \sim 1100$ К (Ca₃Ti_{1.8}Al_{0.1}Nb_{0.1}O₇) [10]. Структуры РП, содержащие магнитные катионы (вида Ca₃Mn₂O₇), рассматриваются в качестве перспективных кандидатов на высокотемпературные мультиферроики.

На основе перовскитов возможно формирование кристаллических структур различной симметрии, кардинально различающихся своими магнитными и сегнетоэлектрическими свойствами. В то время как в мультиферроиках типа BiFeO_3 с пространственной группой симметрии $R3c$ реализуется значительная спонтанная электрическая поляризация ($P_s \sim 50\text{--}100$ мкС/см²) [10], в мультиферроиках RFe/CrO_3 с пространственной группой симметрии D_{2h}^{16} , спонтанная электрическая поляризация практически отсутствует ($P_s \sim 0.04$ мкС/см²) [11].

Различие модификаций перовскитных структур связано с внутренней структурной неустойчивостью исходной кубической фазы ABO_3 , чувствительной к замещениям А и В – катионов, приводящим к кристаллографическим искажениям – дисторсиям. Степень искажения кристаллической структуры сказывается на магнитных и сегнетоэлектрических свойствах мультиферроиков. В связи с этим выявление механизмов, отвечающих за взаимодействие кристаллографической, сегнетоэлектрической и магнитной подсистем мультиферроиков ABO_3 -типа является важной задачей, решение которой необходимо для успешной реализации магнитоэлектрических эффектов.

В работе исследована связь кристаллографических дисторсий с магнитоэлектрическими эффектами в редкоземельных ортохромитах RCrO_3 , а также рассмотрена кристаллическая структура, сегнетоэлектрические и магнитные свойства структур РР.

2. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ОРТОХРОМИТЫ. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ, МАГНИТНАЯ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Кристаллическая структура RCrO_3 определяется пространственной группой симметрии D_{2h}^{16} . Элементарная ячейка RCrO_3 содержит четыре формульные единицы RCrO_3 , ионы Cr^{3+} (d -ионы) занимают $4b$ -позиции (в Вайкофф нотации) в элементарной ячейке, ионы R^{3+} занимают $4c$ -позиции, ионы O^{2-} занимают $4c$ - и $8d$ -позиции, формируя октаэдры CrO_6 вокруг катионов Cr^{3+} . Для характеристики структурных искажений мы введем структурные параметры порядка: полярные вектора \mathbf{d}_i , связанные со смещениями ионов R^{3+} и O^{2-} в структуре RCrO_3 относительно их положения в высокосимметричной прафазе перовскита с пространственной группой симметрии $Pm\bar{3}m$ и аксиальные вектора $\mathbf{\Omega}_i$, связанные с вращением октаэдров CrO_6 вокруг катионов Cr^{3+} .

Магнитная элементарная ячейка RCrO_3 совпадает с кристаллической, магнитную структуру можно характеризовать четырьмя магнитными подрешетками d -подсистемы \mathbf{M}_i ($i = 1\text{--}4$) и четырьмя

редкоземельными подрешетками \mathbf{m}_j ($j = 1\text{--}4$). Из этих векторов формируются базисные магнитные параметры порядка Cr^{3+} подрешетки и R^{3+} подрешетки [12–15] соответственно:

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4, \\ \mathbf{A} &= \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{G} &= \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4, \\ \mathbf{C} &= \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4, \\ \mathbf{f} &= \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 + \mathbf{m}_3 + \mathbf{m}_4, \\ \mathbf{a} &= \mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_3 + \mathbf{m}_4, \\ \mathbf{g} &= \mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2 + \mathbf{m}_3 - \mathbf{m}_4, \\ \mathbf{c} &= \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_3 - \mathbf{m}_4. \end{aligned} \quad (2)$$

Температуры магнитного упорядочения Cr^{3+} и R^{3+} подрешеток существенно различны $T_N(\text{Cr}) \sim 110\text{--}280$ К, $T_N(\text{R}) \sim 4$ К, причем $T_N(\text{R})$ зависит от радиуса редкоземельного иона (РЗИ), увеличиваясь при увеличении его радиуса. В RCrO_3 , как было показано в 1967 г. Bertau, Mareschal [16], возможна реализация трех типов магнитных обменно-связанных структур $\Gamma_1(A_x, G_y, C_z)$, $\Gamma_2(F_x, G_z, C_y)$, $\Gamma_3(F_z, A_y, G_x)$, между которыми при определенных условиях происходят фазовые переходы.

Сегнетоэлектрические эффекты, как было показано в работе [17], определяются электродипольными моментами, индуцированными в окрестности ионов Cr^{3+} ионами O^{2-} и R^{3+} , расположенных на ближайших к Cr^{3+} координационных сферах. В рамках модели точечных зарядов дипольные моменты могут быть рассчитаны по формуле:

$$\mathbf{d}_q = q\mathbf{r}_q, \quad (3)$$

где q – заряд иона,

$$\mathbf{r}_q = \frac{\left(+\frac{3}{8}e\right) \sum_{i=1}^8 \mathbf{r}_{R_i} + \left(-\frac{2}{2}e\right) \sum_{i=1}^6 \mathbf{r}_{O_i}}{\left|8 \times \left(+\frac{3}{8}e\right) + 6 \times \left(-\frac{2}{2}e\right)\right|}, \quad (4)$$

где e – элементарный заряд электрона, \mathbf{r}_{R_i} – радиус-вектор, определяющий положение i -го РЗИ относительно центрального иона (Cr^{3+}), \mathbf{r}_{O_i} – радиус-вектор, определяющий положение i -го иона O^{2-} в октаэдре CrO_6 относительно Cr^{3+} . Таким образом, в сегнетоэлектрической элементарной ячейке, совпадающей с кристаллографической, мы имеем 4 сегнетоэлектрические подрешетки с векторами дипольных моментов \mathbf{d}_i ($i = 1\text{--}4$). Используя полученные векторы \mathbf{d}_i , сконструируем дисторсионные полярные параметры порядка:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2 + \mathbf{d}_3 + \mathbf{d}_4, \\ \mathbf{Q}_2 &= \mathbf{d}_1 - \mathbf{d}_2 - \mathbf{d}_3 + \mathbf{d}_4, \\ \mathbf{Q}_3 &= \mathbf{d}_1 - \mathbf{d}_2 + \mathbf{d}_3 - \mathbf{d}_4, \\ \mathbf{D} &= \mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2 - \mathbf{d}_3 - \mathbf{d}_4. \end{aligned} \quad (5)$$

Расчеты, выполненные в [17], показали, что дипольные моменты в RCrO_3 упорядочены по \mathbf{D} -моду (3) и образуют антисегнетоэлектрическую структуру (рис. 1).

Повороты октаэдров CrO_6 вокруг катионов Cr^{3+} можно описать посредством аксиальных векторов $\omega_i \parallel \mathbf{n}_{oi}$, где \mathbf{n}_{oi} где i – ось октаэдра, i – число ионов Cr^{3+} в элементарной ячейке ($i = 1-4$). Аксиальный параметр порядка имеет вид:

$$\Omega_b = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3 - \omega_4. \quad (6)$$

Проведем анализ магнитных и сегнетоэлектрических структур в RCrO_3 , а также классификацию параметров порядка по неприводимым представлениям группы симметрии D_{2h}^{16} , основываясь на фазово–переходной идеологии, представленной в классических работах Турова и Найша [18–20]. Более подробное и обширное развитие этого подхода приведено в работе [21]. В табл. 1 представлена классификация магнитных, сегнетоэлектрических и структурных параметров порядка редкоземельных ортохромитов RCrO_3 по неприводимым представлениям пространственной группы симметрии D_{2h}^{16} . Данная классификация позволяет выделить возможные типы электростатически связанных сегнетоэлектрических структур $\Gamma_5(Q_{2z}, D_y, Q_{3x})$, $\Gamma_6(P_z, D_x, Q_{3y})$, $\Gamma_8(P_x, D_z, Q_{2y})$, а также сконструировать инвариантные комбинации параметров порядка, связанные с магнитоэлектрическими:

$$\mathbf{P} = \mathbf{i}(\alpha_{xxz}G_zg_x - \alpha_{xyy}G_yg_y + \alpha_{xxz}G_xg_z) + \mathbf{j}(\alpha_{yyx}G_yg_x + \alpha_{yzy}G_zg_y) + \mathbf{k}(\alpha_{zzz}G_zg_z - \alpha_{zxy}G_xg_y) + \dots,$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{i}(\chi_1H_x + \gamma_{zz}a_yE_x + (\gamma_{xzy}g_z + \gamma_{xy}a_x)E_y + (\gamma_{xxz}g_x + \gamma_{zz}a_z)E_z) + \mathbf{j}(\chi_2H_y + (\gamma_{yzx}g_z + \gamma_{yxx}a_x)E_x + \gamma_{yyy}a_yE_y + (\gamma_{yxz}g_x + \gamma_{yzz}a_z)E_z) + \mathbf{k}(\chi_3H_z + (\gamma_{zxx}g_x + \gamma_{zzx}a_z)E_x + \gamma_{zyy}g_yE_y + (\gamma_{zzz}g_z + \gamma_{zxc}a_x)E_z),$$

магнитоэлектрическими:

$$\mathbf{F} = \mathbf{i}(\chi_1H_x + \alpha_{xxz}\Omega_{bx}G_z + b_{xyx}D_yg_x + b_{xxy}D_xg_y + \dots) + \mathbf{j}(\chi_2H_y + \alpha_{yyx}\Omega_{by}G_x + b_{yyy}D_yg_y + b_{yxx}D_xg_x + \dots) + \mathbf{k}(\chi_3H_z + \alpha_{zyz}\Omega_{bz}G_z + b_{zxx}D_xg_z + \dots)$$

и электрострикционными эффектами:

$$\mathbf{P} = \mathbf{i}(\kappa_xE_x + \eta_{xz}D_z + v_{xy}Q_{2y} + \beta_{xyz}H_yg_z + \beta_{xzx}H_zg_x) + \mathbf{j}(\kappa_yE_y + v_{yx}Q_{2x} + \beta_{xyx}H_xg_x + \beta_{xzx}H_zg_y) + \mathbf{k}(\kappa_zE_z + \eta_{zx}D_x + v_{zy}Q_{3y} + \beta_{zxy}H_xg_y + \beta_{zyx}H_yg_x + \beta_{zzz}H_zg_z) + \dots$$

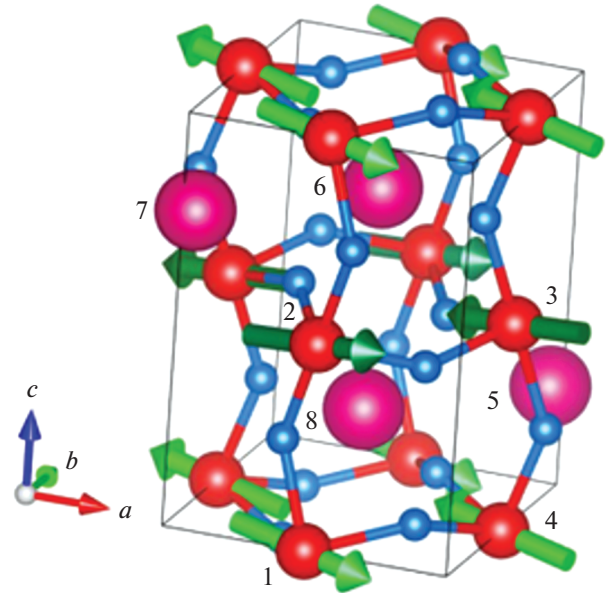


Рис. 1. Структура электродипольных моментов в элементарной ячейке RCrO_3 .

3. СТРУКТУРЫ РАДДЛЕСДЕНА–ПОППЕРА. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

К структурам Раддлесдена–Поппера (СРП) относятся соединения вида $A_{n+1}B_nC_{3n+1}$, в которых в А и В позициях расположены A^{2+} и B^{4+} – валентные катионы, а в позициях С – анионы C^{2-} , преимущественно анионы кислорода (O^{2-}). Данная структура представляет собой гомологический ряд перовскитов, в котором блоки ABO_3 перовскитов чередуются с блоками со структурой АО, так что общую

Таблица 1. Неприводимые представления группы симметрии D_{2h}^{16}

Γ_i	Компоненты основных параметров магнитного порядка и магнитного поля		Компоненты параметров структурного порядка и электрического поля
	4b	4c	
Γ_1	A_x, G_y, C_z	c_z	Ω_{by}
Γ_2	F_x, G_z, C_y, H_x	f_x, c_y	Ω_{bz}
Γ_3	F_y, A_z, C_x, H_y	f_y, c_x	–
Γ_4	F_z, A_y, G_x, H_z	f_z	Ω_{bx}
Γ_5		g_z, a_x	D_y, Q_{2z}, Q_{3x}
Γ_6		a_y	D_x, P_z, E_z, Q_{3y}
Γ_7		a_z, g_x	P_y, E_y, Q_{2x}, Q_{3z}
Γ_8		g_y	D_z, P_x, Q_{2y}, E_x

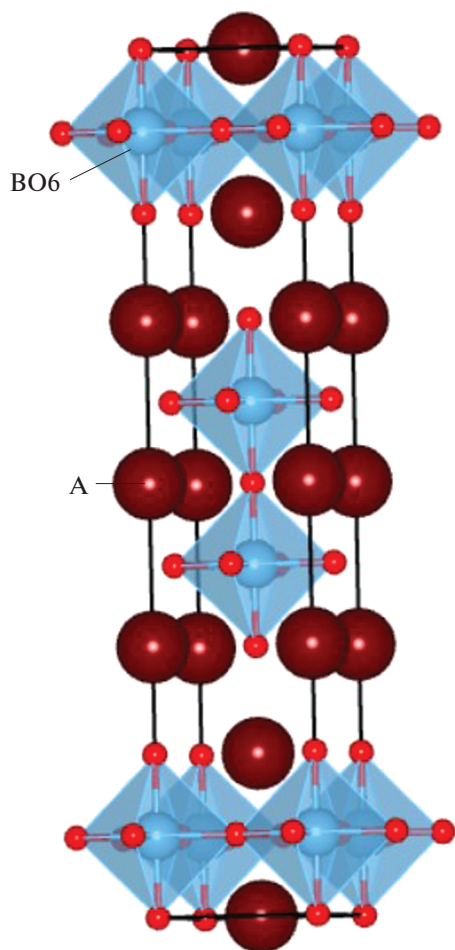


Рис. 2. Структура Раддлсдена–Поппера $A_3V_2C_7$.

формулу этих соединений можно переписать в виде $AO + nABO_3$, где n – число октаэдрических перовскитных слоев. Ситуации с $n = 1$ и $n = \infty$ являются предельными случаями СРП. При $n = 1$ реализуется 2D структура вида A_2BO_4 , состоящая из ячеек перовскитов ABO_3 , разделенных слоями AO , при $n = \infty$ СРП представляет собой бесконечный ряд перовскитных ячеек.

Для определенности мы рассмотрим СРП с $n = 2$ (рис. 2) с химической формулой $Ca_3Mn_2O_7$. При высоких температурах $T > T_{RT}$ (T_{RT} – комнатные температуры) $Ca_3Mn_2O_7$ кристаллизуется в фазе тетрагональной симметрии $I4/mmm$, при $T < T_{RT}$ группа симметрии понижается до ромбической $Cmc2_1$ в связи с тем, что $Cmc2_1$ не является подгруппой $I4/mmm$, при понижении температуры система претерпевает структурный фазовый переход, протекающий через промежуточные фазы $I4/mmm \rightarrow Cmc1/Cmca/F2mm \rightarrow Cmc2_1$ [6]. Такая же ситуация наблюдается в СРП другого химического состава: переход из высокосимметричной тетрагональной фазы $I4/mmm$ в другую низкосимметричную

фазу при понижении температуры осуществляется через серию промежуточных фаз [22, 23].

В пространственной группе симметрии $Cmc2_1$ отсутствует операция пространственной инверсии (I), это означает, что существование спонтанной поляризации в области температур $T < T_C < T_{RT}$ (для $Cmc2_1$ температура Кюри $T_C \sim 280$ К) разрешено симметрией кристалла. В то же время операция I является одним из элементов симметрии групп $Cmcm/Cmca/F2mm$, формирующихся в промежуточном интервале температур $[T_C; T_{RT}]$. Физическая природа сегнетоэлектрического фазового перехода, который наблюдается в этих соединениях при $T_C \sim 280$ К остается дискуссионным вопросом, отметим, что при обсуждении связи структурных искажений и сегнетоэлектрических свойств СРП большая роль отводится кристаллографическим дисторсиям, связанным с разворотом кислородных октаэдров [7–9, 22, 23].

Относительно магнитных свойств структур вида $Ca_3Mn_2O_7$ известно, что в определенном диапазоне температур $T < T_N < T_{RT}$ ($T_N \sim 134$ К) в них реализуется антиферромагнитное (АФМ) упорядочение, причем при температурах $T < 110$ К возникает ферромагнитный момент, величина которого составляет $0.18\mu_B$ на элементарную ячейку, содержащую 4 иона Mn [24]. В соответствии с тем, что симметрия СРП вида $Ca_3Mn_2O_7$ разрешает существование магнитных фаз $m'c2'_1, mc'2'_1, m'c2'_1$, в $Ca_3Mn_2O_7$ могут быть реализованы магнитные обменно-связанные структуры $(G_xF_yC_z), (F_xG_yA_z), (A_xC_yF_z)$ [8]. Результаты ab-initio расчетов для СРП $Ca_3Mn_2O_7$ указывают на то, что обменное взаимодействие осуществляется через 180° антиферромагнитно-связанные цепочки $Mn-O-Mn$, магнитные моменты ориентированы перпендикулярно плоскости MnO слоев, в отдельном слое устанавливается АФМ упорядочение G-типа, а магнитные моменты ближайших слоев могут быть упорядочены по G- и C-типу [8].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние кристаллографических дисторсий на магнитные и сегнетоэлектрические свойства редкоземельных ортохромитов ($RCrO_3$), рассмотрены кристаллографические особенности структур Раддлсдена–Поппера (СРП).

Структурные искажения прафазы перовскита приводят к кристаллографическим дисторсиям, которые влияют на проявление магнитных и сегнетоэлектрических свойств. Определены структурные параметры порядка: полярные параметры (D, Q_2, Q_3, P), отвечающие за сегнетоэлектрические свойства $RCrO_3$, и аксиальный параметр (Ω), отвечающий за магнитные свойства $RCrO_3$. Показано, что в отсутствие внешних воздействий в

RCrO_3 реализуется анитисегнетоэлектрическая структура дипольных моментов. Представлена классификация структурных, магнитных и сегнетоэлектрических параметров порядка по неприводимым представлениям $Pnma$ группы симметрии RCrO_3 , что позволяет провести анализ магнитоэлектрических эффектов, определить возможные типы электростатически связанных сегнетоэлектрических структур в RCrO_3 и фазовые переходы между ними. Отметим, что несмотря на значительный интерес к изучению магнитоэлектрических свойств RCrO_3 , низкие температуры магнитоэлектрического упорядочения несколько ограничивают область применения реализуемых в них эффектов.

Одной из важнейших задач для внедрения мультиферроидных материалов в технологический процесс является повышение температур, при которых проявляются магнитные и электрические свойства мультиферроидных материалов, в этом отношении исследовательский интерес представляют гибридные структуры Раддлсдена–Поппера, составными блоками которых могут служить перовскитные мультиферроики.

Работа поддержана грантом РФФИ № 19-52-80024, National Natural Science Foundation of China (Grant № 51961145105), государственным заданием на выполнение научных исследований лабораториями (приказ МН-8/1356 от 20.09.2021).

5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manipatruni S., Nikonov D.E., Lin C.-C., Gosavi T.A., Liu H., Prasad B., Huang Y.-L., Bonturim E., Ramesh R., and Young I.A. Scalable energy-efficient magnetoelectric spin-orbit logic // *Nature*. 2019. V. 565. P. 35.
2. Ortega N., Kumar A., Scott J.F., Katiyar R.S. Multifunctional magnetoelectric materials for device applications // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2015. V. 27. P. 504002.
3. Roy K. Energy-efficient multiferroic spin-devices and spin-circuits // *Spin*. 2020. V. 10. P. 2030001.
4. Rao C.N.R., Sundaresan A., Saha R. Multiferroic and magnetoelectric oxides: the emerging scenario // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. V. 3. P. 2237.
5. Shikin A.M., Estyunin D.A., Zaitsev N.L., Glazkova D., Klimovskikh I.I., Filnov S.O., Rybkin A.G., Schwier E.F., Kumar S., Kimura A., Mamedov N., Aliev Z., Babanly M.B., Kokh K., Tereshchenko O.E., Otrikov M.M., Chulkov E.V., Zvezdin K.A., Zvezdin A.K. Sample-dependent Dirac-point gap in MnBi_2Te_4 and its response to applied surface charge: A combined photoemission and ab initio study // *Phys. Rev. B*. 2021. V. 104. P. 115168.
6. Harris A.B. Symmetry analysis for the Ruddlesden-Popper systems $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ and $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. P. 064116.
7. Sahlot P., Jana A., Awasthi A.M. Exchange bias in multiferroic $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ effected by Dzyaloshinskii-Moriya interaction // *AIP Conference Proceedings*. 2018. V. 1942. P. 130009.
8. Lobanov M.V., Greenblatt M., Caspi E. ad N., Jorgensen J.D., Sheptyakov D.V., Toby B.H., Botez C.E., Stephens P.W. Crystal and magnetic structure of the $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ Ruddlesden–Popper phase: neutron and synchrotron X-ray diffraction study // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2004. V. 16. P. 5339.
9. Zhang B.H., Hu Z.Z., Chen B.H., Liu X.Q., Chen X.M. Improved hybrid improper ferroelectricity in B-site substituted $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics with a Ruddlesden–Popper structure // *J. Applied Physics*. 2020. V. 128. P. 054102.
10. Lebeugle D., Colson D., Forget A., Viret M., Bonville P., Marucco J.F., Fusil S. Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO_3 single crystals // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 76. P. 024116.
11. Sanina V.A., Khannanov B.Kh., Golovenchits E.I., Shcheglov M.P. Electric polarization in ErCrO_3 induced by restricted polar domains // *Physics of the Solid State*. 2019. V. 61. P. 370.
12. Туров Е.А., Колчанов А.В., Меньиенин В.В., Мирсаев И.Ф., Николаев В.В. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков. М.: Физматлит, 2001. 559 с.
13. Белов К.П., Зvezdin A.K., Кадомцева А.М., Левитин П.З. Спин-переориентационные переходы в редкоземельных магнетиках // *Успехи физ. наук*. 1976. Т. 119. С. 447.
14. Белов К.П., Зvezdin A.K., Кадомцева А.М., Левитин П.З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1979. 317 с.
15. Зорин И.А., Кадомцева А.М., Крынецкий И.Б., Лукина М.М., Мухин А.А. Ориентационные переходы в ортохромите диспрозия с магнитными вакансиями // *ФТТ*. 1988. Т. 30. С. 76–81
16. Bertaut E.F., Mareschal J. Etude de la structure magnetique des chromites d'erbium et de neodyme par diffraction neutronique // *Solid State Commun.* 1967. V. 5. P. 93.
17. Zvezdin A.K., Gareeva Z.V., Chen X.M. Multiferroic order parameters in rhombic antiferromagnets RCrO_3 // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2021. V. 33. P. 385801.
18. Туров Е.А., Найш В.Е. К теории слабого ферромагнетизма в редкоземельных ортоферритах // *ФММ*. 1960. Т. 9. С. 10.
19. Найш В.Е., Туров Е.А. К теории неколлинеарного ферромагнетизма и антиферромагнетизма в ромбических кристаллах. I // *ФММ*. 1961. Т. 11. С. 161.
20. Найш В.Е., Туров Е.А. К теории неколлинеарного ферромагнетизма и антиферромагнетизма в ромбических кристаллах. II // *ФММ*. 1961. Т. 11. С. 321.
21. Изюмов Ю.М., Найш В.Е., Озеров П.П. Нейтроннография магнетиков. М.: Атомиздат, 1981. 313 с.
22. Perez-Mato J.M., Aroyo M., Garcia A., Blaha P., Schwarz K., Schweifer J., Parlinski K. Competing structural instabilities in the ferroelectric Aurivillius compound $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70. P. 214111.
23. Markov M., Alaerts L., Miranda H.P.C., Petretto G., Chen W., George J., Bousquet E., Ghosez P., Rignanes G.-M., Hautier G. Ferroelectricity and multiferroicity in anti-Ruddlesden–Popper structures // *PNAS*. 2021. V. 118.
24. Benedek N.A., Fennie C.J. Hybrid improper ferroelectricity: a mechanism for controllable polarization-magnetization coupling // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 106. P. 107204.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.624

ДИНАМИКА ДОМЕННЫХ ГРАНИЦ В ОБЛАСТИ КОМПЕНСАЦИИ УГЛОВОГО МОМЕНТА В ПЛЕНКАХ ФЕРРИМАГНЕТИКОВ ПРИ НАЛИЧИИ ПЛОСКОСТНОЙ АНИЗОТРОПИИ

© 2022 г. А. К. Звездин^{a, b}, З. В. Гареева^c *, А. М. Трочина^{c, d}, К. А. Звездин^a^aИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия^bФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский проспект, д. 53, Москва, 119991 Россия^cФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук, просп. Октября, 151, Уфа, 450075 Россия^dФизико-технический институт, Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450076 Россия

*e-mail: zukhragzv@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.11.2021 г.

После доработки 20.12.2021 г.

Принята к публикации 01.02.2022 г.

Исследованы особенности динамики магнитных доменных границ двухподрешеточного ферримагнетика с двумя точками компенсации: температурой компенсации углового момента T_A и температурой компенсации намагниченности T_M . На основе использования метода эффективного Лагранжиана получены уравнения динамики доменных границ вида Слончевского в области компенсации углового момента T_A . Рассчитана стационарная и нестационарная динамика доменных границ в ферримагнетиках при наличии комбинированной анизотропии вида “легкая ось” и “легкая плоскость”. Показано, что поле магнитной анизотропии вида “легкая плоскость” приводит к сдвигу поля Уокера и изменению характеристик нестационарного движения доменных границ.

Ключевые слова: динамика намагничивания, ферримагнетики, доменные границы

DOI: 10.31857/S0015323022070221

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы активное внимание исследователей привлекает спиновая динамика ферримагнетиков. Как показывают результаты экспериментальных и теоретических работ, в ферримагнетиках, в которых достигаются температуры компенсации углового момента T_A , может быть реализована сверхскоростная динамика намагниченности [1–15].

В связи с тем, что процессы сверхбыстрого переключения намагниченности лежат в основе работы устройств хранения и записи информации, изучение основных механизмов, отвечающих за переключение магнитных состояний [1–4], в том числе за счет движения доменных границ (ДГ), имеет не только фундаментальное, но и прикладное значение.

Оптимальными магнитными материалами, в которых реализуются высокоскоростные динамические эффекты, являются антиферромагнетики (АФМ) и ферримагнетики. При этом все большее внимание уделяется ферримагнетикам,

поскольку в них, в отличие от АФМ, существует нескомпенсированный магнитный момент, что делает возможным осуществление контроля магнитных состояний и целенаправленное управление динамикой намагниченности.

Достигнуты успехи по реализации сверхбыстрого движения доменных границ (ДГ) в сплавах (FeGdCo, FeGd) [1, 4–7], ферримагнитных кристаллах и пленках (Eu-, Tm- и Er-содержащих пленках ферритов-гранатов, пленках (Tm,Gd,Bi)₃(Fe,Ga)₅O₁₂) [8–11], а также в синтетических ферри- и антиферромагнитных структурах под действием магнитного поля и спин-поляризованных токов [12–15].

При приближении к точке компенсации углового момента динамика ДГ ферримагнетиков имеет особенности, которые зависят от многих факторов. Это обусловлено как свойствами и физическими параметрами материала (количеством магнитных подрешеток ферримагнетика [3–10], характером обменных взаимодействий [11–15], магнитной анизотропией [16, 17], геометрией пленок), так и характером внешнего воздействия (направления,

величины и вида (постоянного, переменного) магнитного поля, направления спин – поляризованных токов, временной зависимости внешних воздействий) [6, 7, 18–20].

Для интерпретации результатов экспериментальных исследований привлекают различные модели, основанные на уравнениях Ландау–Лифшица для многоподрешеточных магнетиков, методах Лагранжева формализма, а также атомистические расчеты [17–23]. Использование конкретной модели основано на определенных приближениях, и на сегодняшний день универсального подхода для анализа динамики ферримагнетиков с T_A пока не существует.

В данной работе рассмотрены особенности динамики доменных границ в ферримагнетиках в области компенсации углового момента в рамках эффективного подхода, основанного на использовании эффективных функций Лагранжа и Рэлея в окрестности T_A . Проведено исследование стационарного и нестационарного движения ДГ под действием магнитного поля, приложенного в направлении оси легкого намагничивания. Изучено влияние магнитной анизотропии типа “легкая плоскость” на основные динамические характеристики и характер движения ДГ блоховского типа.

МОДЕЛЬ

Для описания динамики ферримагнетиков в области T_A рассмотрим двухподрешеточные ферримагнетики, в которых температурные зависимости $M_1(T)$, $M_2(T)$ различны. Примерами структур, в которых реализуется это условие, могут служить ферримагнитные сплавы вида FeGd, FeGdCo, имеющие в своем составе редкоземельные (РЗ) ионы и ионы переходных металлов [6, 7], а также синтетические ферримагнитные структуры [13], РЗ ортоферриты и ферриты-гранаты. В этом случае может быть использована модель двух магнитных подрешеток [8, 9, 11]. В перечисленных системах реализуются условия для существования двух различных критических температур: температуры компенсации магнитного момента T_M , при которой $M_1 = M_2$, и температуры компенсации углового момента T_A , при которой $M_1/\gamma_1 = M_2/\gamma_2$. Разделение температур компенсации (T_M и T_A) может быть достигнуто за счет увеличения концентрации РЗ-ионов, а в композитных синтетических соединениях вследствие перераспределения ионов в области интерфейса и варьирования толщины слоев.

Для анализа динамики ДГ представляется удобным применение метода Лагранжева формализма. Функция Лагранжа и диссипативная функ-

ция Рэлея многоподрешеточных ферримагнетиков имеют вид:

$$L = \sum_{i=1}^2 \frac{M_i}{\gamma_i} (1 - \cos \theta_i) \dot{\phi}_i - \Phi_i; \tag{1}$$

$$R = \sum_{i=1}^2 M_i \frac{\alpha_i}{\gamma_i} (\dot{\theta}_i + \sin^2 \theta_i \dot{\phi}_i^2),$$

где γ_i – гиромагнитное отношение i -ой подрешетки, α_i – параметр затухания i -ой подрешетки, θ_i , ϕ_i – полярный и азимутальный углы, определяющие положение намагниченности i -ой подрешетки, Φ_i – термодинамический потенциал.

Иследуем поведение системы в окрестности T_A . В качестве основного параметра порядка используем вектор антиферромагнетизма $\mathbf{L} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$, положение которого определяется углами θ , φ в системе координат, в которой полярная ось ориентирована по направлению главной оси кристалла. Для характеристики скоса магнитных подрешеток введем дополнительные переменные ε , β , [16] которые связаны с θ , φ следующими соотношениями:

$$\theta_1 = \theta - \varepsilon, \quad \theta_2 = \pi - \theta - \varepsilon; \tag{2}$$

$$\phi_1 = \varphi + \beta, \quad \phi_2 = \pi + \varphi + \beta.$$

Используя условия малости $\varepsilon \ll 1$, $\beta \ll 1$ в окрестности T_A , определим эффективные функцию Лагранжа и диссипативную функцию Рэлея [17] для случая $\mathbf{H} = (0, 0, H)$:

$$L_{\text{eff}} = \frac{\chi_{\perp}}{2} \left(\frac{\dot{\theta}}{\bar{\gamma}_{\text{eff}}} \right)^2 + m \left(H - \frac{\dot{\phi}}{\gamma_{\text{eff}}} \right) \cos \theta +$$

$$+ \frac{\chi_{\perp}}{2} \left(H - \frac{\dot{\phi}}{\bar{\gamma}_{\text{eff}}} \right)^2 \sin^2 \theta -$$

$$- K_u \sin^2 \theta - (2\pi m^2 + K_{\perp}) \sin^2 \theta \sin^2 \varphi - \tag{3}$$

$$- A \left(\left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 + \sin^2 \theta \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 \right),$$

$$R_{\text{eff}} = \frac{\alpha_{\text{eff}} M}{2\gamma_{\text{eff}}} (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\phi}^2);$$

$$\alpha_{\text{eff}} = \bar{\alpha} \frac{m}{m - m_0}, \quad \gamma_{\text{eff}} = \bar{\gamma} \frac{m}{m - m_0}, \tag{4}$$

$$m_0 = M \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2}; \quad \bar{\gamma}_{\text{eff}} = \bar{\gamma} \left(1 - \frac{m m_0}{M^2} \right)^{-1},$$

где $m = \frac{M_2 - M_1}{2}$, $M = \frac{M_1 + M_2}{2}$, $\chi_{\perp} = \frac{M}{H_{\text{ex}}}$ – поперечная магнитная восприимчивость, H_{ex} – обменное магнитное поле подрешеток; K_u , K_{\perp} – константы одноосной и плоскостной магнитной анизотропии, $m_0 = M \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2}$ – намагниченность в точке компенсации углового момента T_A ,

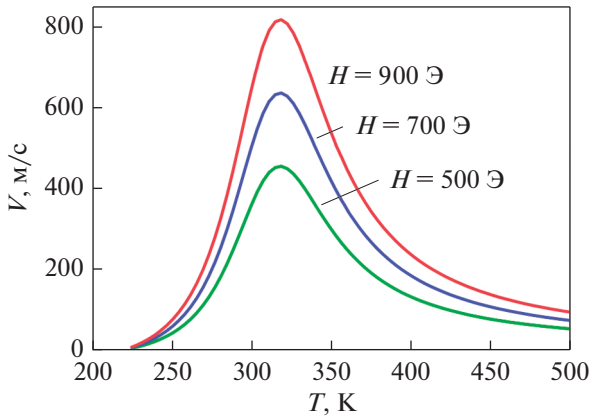


Рис. 1. График зависимости скорости доменной границы от температуры при разных значениях магнитного поля.

$\frac{1}{\bar{\gamma}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} \right)$ – среднее магнитомеханическое отношение двухподрешеточного ферримагнетика, аналог формулы Вангснесса [24], $\bar{\alpha} = \frac{\alpha_1}{\gamma_1} + \frac{\alpha_2}{\gamma_2}$ – средний параметр вязкого затухания.

Рассмотрим одномерное движение ДГ блоховского типа вдоль оси x под действием внешнего магнитного поля, приложенного по направлению главной оси кристалла или нормали к поверхности ферримагнитной пленки (z) $\mathbf{H} = (0, 0, H)$.

Эффективные уравнения, описывающие динамику ДГ, в соответствии с подходом Слончевского [25] в терминах $\mathbf{q}(x, t)$ и $\phi(x, t)$, где $\mathbf{q}(x, t)$ – координата центра ДГ, могут быть получены из уравнений Эйлера–Лагранжа для $L_{\text{эфф}}$, $R_{\text{эфф}}$ путем усреднения по толщине ДГ (интегрированию по координате x). Уравнения для описания динамики ДГ ферримагнетика, представляющие собой аналог уравнений Слончевского [25] в области компенсации углового момента, имеют следующий вид:

$$\frac{\bar{\alpha}M}{\bar{\gamma}\Delta} \dot{q} = m \left(H - \frac{\phi}{\gamma_{\text{эфф}}} \right), \quad (5)$$

$$\frac{\chi_{\perp}}{\bar{\gamma}_{\text{эфф}}^2} \ddot{\phi} - \frac{m}{\gamma_{\text{эфф}} \Delta} \dot{q} - (2\pi m^2 + K_{\perp}) \sin 2\phi + \frac{\bar{\alpha}M}{\bar{\gamma}} \dot{\phi} = 0,$$

где \dot{q} – скорость движущейся ДГ, $\Delta = \sqrt{\frac{A}{K_u - \frac{\chi_{\perp}}{2} H^2}}$ –

ширина движущейся доменной границы, $\dot{\phi}$ – скорость прецессии намагниченности.

ДИНАМИКА ДОМЕННОЙ СТЕНКИ В СТАЦИОНАРНОМ И ПОСТ-УОКЕРОВСКОМ РЕЖИМАХ

Для понимания основных закономерностей динамики ДГ в окрестности T_{Δ} кратко остановимся

на предельных случаях, т.е. рассмотрим ситуацию при отсутствии плоскостной анизотропии $K_{\perp} = 0$, и учтем малость параметра $\chi_{\perp} \ll 1$. Тогда система уравнений (5) примет вид:

$$\frac{\bar{\alpha}M}{\bar{\gamma}\Delta} \dot{q} = m \left(H - \frac{\phi}{\gamma_{\text{эфф}}} \right), \quad \frac{m}{\gamma_{\text{эфф}} \Delta} \dot{q} + \frac{\bar{\alpha}M}{\bar{\gamma}} \dot{\phi} = 0. \quad (6)$$

Уравнения (6) позволяют получить зависимости скорости движения ДГ от температуры при разных значениях магнитного поля H (рис. 1).

При расчете использованы параметры GdFeCo [5]:

$$K_u \sim 1 \times 10^5 \frac{\text{Эрг}}{\text{см}^3},$$

$$A = 1 \times 10^{-6} \frac{\text{Эрг}}{\text{см}}, \quad \chi_{\perp} \sim 2 \times 10^{-3},$$

$$M = 1100 \text{ Гс}, \quad \bar{\alpha} \sim 0.02,$$

$$\bar{\gamma} \sim 2 \times 10^7, \quad g_d = 2.2, \quad g_f = 2,$$

$T_M = 220 \text{ К}$, $T^* = 1891 \text{ К}$. Связь между температурой и удельной намагниченностью m/M определяется соотношением $\frac{m}{M} = \frac{T - T_M}{T^*}$.

Характер полученных зависимостей хорошо соотносится с результатами экспериментальных исследований [6] и указывает на характерную особенность динамики ДГ в окрестности T_{Δ} – значительное увеличение скорости ДГ.

Далее рассмотрим стационарный режим движения ДГ, в этом случае $\dot{\phi}_0 = 0$ и, как видно из уравнений (5), скорость движения ДГ определяется выражением

$$\frac{\dot{q}}{\Delta} = \mu H, \quad (7)$$

где $\mu = v \frac{\bar{\gamma}}{\bar{\alpha}}$ – подвижность ДГ.

Поле Уокера H_W , ограничивающее диапазон магнитных полей, при котором скорость движения ДГ остается постоянной, определяется с помощью второго уравнения системы уравнений (5):

$$H_W = H_W^{\perp} + H_W^0. \quad (8)$$

Как видно из формулы (8), наличие плоскостной анизотропии приводит к повышению поля Уокера $H_W^0 = 2\pi\alpha_{\text{эфф}}M$, реализуемого при отсутствии плоскостной анизотропии $K_{\perp} = 0$, на величину $H_W^{\perp} = \frac{\alpha_{\text{эфф}}K_{\perp}}{v^2M}$, где $v = \frac{m}{M}$ – удельная намагниченность. График зависимости поля Уокера от температуры при разных значениях $K_{\perp} \neq 0$ показан на рис. 2. При приближении к T_{Δ} начинают неограниченно возрастать поля H_W и H_W^0 , что указы-

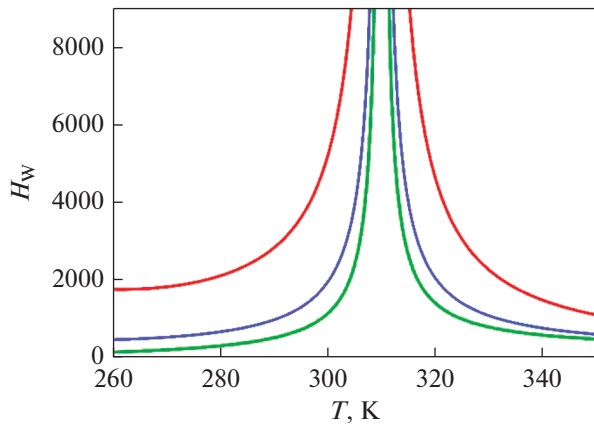


Рис. 2. График зависимости поля Уокера от температуры при $K_{\perp} = 0$ (зеленая линия), $K_{\perp} = 10^4 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3}$ (синяя линия), $K_{\perp} = 5 \times 10^4 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3}$ (красная линия).

вает на то, что в области компенсации углового момента характер зависимости скорости движения ДГ от поля приближается к линейной и нестационарный режим движения ДГ исчезает.

Вдали от точки компенсации углового момента сохраняется нестационарный режим движения ДГ $\dot{\phi} \neq 0$. При этом поле плоскостной анизотропии H_{\perp} приводит к увеличению максимального значения осциллирующей скорости (до 250 м/с при $H_{\perp} \sim 2$ кЭ) (рис. 3а) и незначительно влияет на временную зависимость угла прецессии (ϕ). Однако при $T \rightarrow T_A$ максимальное значение скорости значительно возрастает вплоть до 1000 м/с, при этом увеличивается период осцилляций скорости трансляционного и прецессионного движения ДГ (рис. 2б, рис. 3).

Вследствие осцилляций в пост-уокеровском режиме средняя скорость движения ДГ

$$\langle \dot{q} \rangle = \gamma_{\text{eff}} \Delta H_w \frac{v^2}{v^2 + \alpha_{\text{eff}}^2} \frac{\alpha_{\text{eff}}}{v} \left(\frac{H}{H_w} + \left(\frac{v}{\alpha_{\text{eff}}} \right)^2 \langle \sin 2\phi \rangle \right)$$

уменьшается при $H \rightarrow H_w$. Поле плоскостной анизотропии $H_{\perp} = K_{\perp}/m$ изменяет величину порогового поля Уокера (рис. 2) и, соответственно, значение скорости ДГ, соответствующее переходу в нестационарный режим, но не оказывает влияния на дальнейшее изменение скорости ДГ.

Отметим, что динамика ДГ в ферромагнетике имеет черты, схожие с динамикой ДГ как в ферромагнетиках, так и в АФМ. При температурах, далеких от точки компенсации углового момента, скорость ДГ ферромагнетиков уменьшается в окрестности поля Уокера, аналогично ДГ ферро-

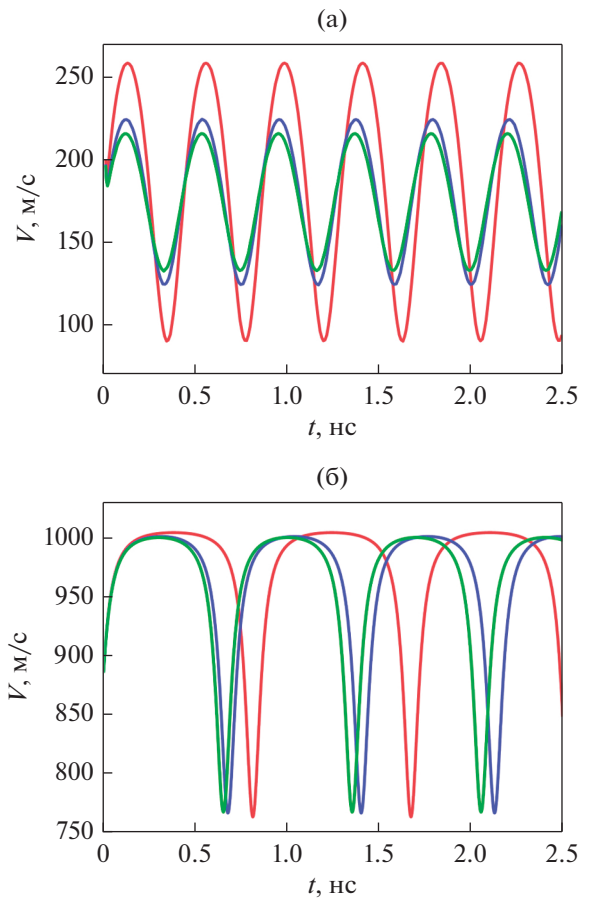


Рис. 3. Графики изменения скорости ДГ при $K_{\perp} = 0$ (зеленая линия), $K_{\perp} = 10^4 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3}$ (синяя линия), $K_{\perp} = 5 \times 10^4 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3}$ (красная линия) а) вдали от точки компенсации углового момента T_A ($m/M = 0.02$), б) вблизи $T_A \sim 310$ К.

магнетика, при дальнейшем увеличении магнитного поля скорость ДГ возрастает. При приближении к точке компенсации углового момента скорость ДГ неограниченно возрастает, достигая значений, сопоставимых со сверхвысокими скоростями движения ДГ в АФМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована спиновая динамика ферромагнетиков с точкой компенсации углового момента в рамках Лагранжева формализма с использованием эффективных функций Лагранжа и Рэлея [22]. Рассчитаны основные динамические характеристики стационарного и нестационарного движения доменных границ в пленках

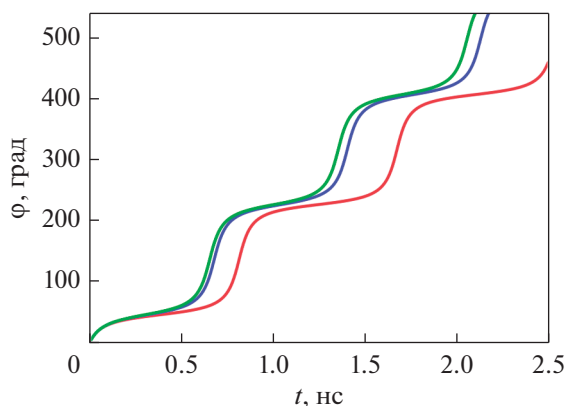


Рис. 4. Зависимость угла прецессии ДГ от времени при приближении к $T_A \sim 310$ К, $K_{\perp} = 0$ (зеленая линия), $K_{\perp} = 10^4 \frac{\text{Эрг}}{\text{см}^3}$ (синяя линия), $K_{\perp} = 5 \times 10^4 \frac{\text{Эрг}}{\text{см}^3}$ (красная линия).

одноосного ферритмагнетика с учетом плоскостной магнитной анизотропии.

Показано, что в области температуры компенсации углового момента имеет место неограниченное увеличение поля Уокера и значительное возрастание скорости движения доменной границы, индуцированного действием магнитного поля, приложенного вдоль главной оси кристалла. Наличие магнитной анизотропии типа “легкая плоскость” приводит к изменению величины поля Уокера, другими словами, смещению поля Уокера, что имеет важное значение для технологических приложений, а также оказывает влияние на характеристики нестационарного режима движения ДГ.

Полученные результаты показывают эффективность применения солитонной теории ДГ в слабых ферромагнетиках, разработанной в [21], для исследования динамики ферритмагнетиков с двумя точками компенсации, применение которых открывает новые возможности для реализации высоких скоростей движения магнитных наноструктур, таких как магнитные ДГ, вихри и скирмионы.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение научных исследований лабораториями (приказ МН-8/1356 от 20.09.2021), при поддержке гранта РФФИ № 195280024 и гранта РНФ № 20-42-08002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim S.K. Fast and efficient switching with ferrimagnets // Nature Electronics. 2020. Т. 3. № 1. С. 18–19.
2. Ghosh S., Komori T., Hallal A., Peña Garcia J., Gushi T., Hirose T., Mitarai H., Okuno H., Voge J., Chshiev M., Attané J., Vila L., Suemasu T., Pizzini S. Current-Driven Domain Wall Dynamics in Ferrimagnetic Nickel-

Doped Mn4N Films: Very Large Domain Wall Velocities and Reversal of Motion Direction across the Magnetic Compensation Point // Nano Letters. 2021. V. 21. № 6. P. 2580–2587.

3. Stanciu C.D., Kimel A.V., Hansteen F., Tsukamoto A., Itoh A., Kirilyuk A., Rasing T. Ultrafast spin dynamics across compensation points in ferrimagnetic GdFeCo: The role of angular momentum compensation // Phys. Rev. B. 2006. Т. 73. № 22. С. 220402.
4. Cai K., Zhu Z., Lee J.M., Mishra R., Ren L., Pollard S.D., He P., Liang G., Teo K.L., Yang H. Ultrafast and energy-efficient spin-orbit torque switching in compensated ferrimagnets // Nature Electronics. 2020. P. 1–6.
5. Галкина Е.Г., Заспел К.Э., Иванов Б.А., Кулагин Н.Е., Лерман Л.М. Предельная скорость и закон дисперсии доменных стенок в ферритмагнетиках, близких к точке компенсации спина // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. № 7. С. 474–479.
6. Kim K.J., Kim S.K., Hirata Y., Oh S.H., Tono T., Kim D.H., Okuno T., Ham W.S., Kim S., Go G., Tserkovnyak Y., Tsukamoto A., Moriyama T., Lee K.L., Ono T. Fast domain wall motion in the vicinity of the angular momentum compensation temperature of ferrimagnets // Nature Mater. 2017. V. 16. № 12. P. 1187–1192.
7. Haltz E., Sampaio J., Krishnia S., Berges L., Weil R., Mougin R. Measurement of the tilt of a moving domain wall shows precession-free dynamics in compensated ferrimagnets // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 1–7.
8. Рандошкин В.В., Полежаев В.А., Сысоев Н.Н., Сажин Ю.Н. Динамика доменных стенок в иттербий содержащих пленках феррита-граната вблизи точки компенсации момента импульса // ФТТ. 2003. Т. 45. № 3. С. 485–489.
9. Рандошкин В.В., Сигачев В.Б. Динамика доменных стенок в тулийсодержащих пленках феррит-гранатов вблизи точки компенсации момента импульса // ФТТ. 1990. Т. 32. № 1. С. 246–253.
10. Logunov M.V., Safonov S.S., Fedorov A.S., Danilova A.A., Moiseev N.V., Safin A.R., Nikitov S.A., Kirilyuk A. Domain Wall Motion Across Magnetic and Spin Compensation Points in Magnetic Garnets // Phys. Rev. Appl. 2021. V. 15. № 6. P. 064024.
11. Caretta L., Oh S.H., Fakhru T., Lee D.K., Lee B.H., Kim S.K., Ross C.A., Lee K.J., Beach G.S.D. Relativistic kinematics of a magnetic soliton // Science. 2020. V. 370. № 6523. P. 1438–1442.
12. Wadley P., Howells B., Železný J., Andrews C., Hills V., Campion R.P., Novak V., Olejnik K., Maccherozzi F., Dhesi S.S., Martin S.Y., Wagner T., Wunderlich J., Freimuth F., Mokrousov Y., Kunes J., Chauhan J.S., Grzybowski M.L., Rushforth A.W., Edmonds K.W., Gallagher B.L., Jungwirth T. Electrical switching of an antiferromagnet // Science. 2016. V. 351. № 6273. P. 587–590.
13. Siddiqui S.A., Han J., Finley J.T., Ross C.A., Liu L. Current-induced domain wall motion in a compensated ferrimagnet // Phys. Rev. Letters. 2018. V. 121. № 5. P. 057701.
14. Kašpar Z., Surýnek M., Zubáč J., Krizek F., Novák V., Campion R.P., Wörmlé M.S., Gambardella P., Marti X., Němec P., Edmonds K.W., Reimers S., Amin O.J., Maccherozzi F., Dhesi S.S., Wadley P., Wunderlich J., Ole-

- jník K., Jungwirth T.* Quenching of an antiferromagnet into high resistivity states using electrical or ultrashort optical pulses // *Nature Electronics*. 2021. V. 4. № 1. P. 30–37.
15. *Lee J.Y., Lee H., Yang J.S., Kim K.C., Kim S.S., Woo H.M., Kim J.W., Park M.S., Yu K.M., Kim S.M., Kim E.H., Park S.J., Jeong S.T., Yu C.H., Song Y., Gu S.H., Oh H., Koo B.S., Hong J.J., Ryu C.M., Park W.B., Oh M., Choi Y.K., Lee, S.Y.* Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida-type interfacial Dzyaloshinskii–Moriya interaction in heavy metal/ferromagnet heterostructures // *Nature Comm.* 2021. V. 12. № 1. P. 1–10.
 16. *Joo S., Alemayehu R.S., Choi J.G., Park B.G., Choi G.M.* Magnetic Anisotropy and Damping Constant of Ferrimagnetic GdCo Alloy near Compensation Point // *Materials*. 2021. V. 14. № 10. P. 2604.
 17. *Li W.H., Jin Z., Wen D.L., Zhang X.M., Qin M.H., Liu J.M.* Ultrafast domain wall motion in ferrimagnets induced by magnetic anisotropy gradient // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 101. № 2. P. 024414.
 18. *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. № 13. P. 134442.
 19. *Martínez E., Raposo V., Alejos Ó.* Novel interpretation of recent experiments on the dynamics of domain walls along ferrimagnetic strips // *J. Phys. Condensed Matter*. 2020. V. 32. № 46. P. 465803.
 20. *Barker J., Axtitia U.* A review of modelling in ferrimagnetic spintronics // *J. Phys. Soc. Japan*. 2021. V. 90. № 8. P. 081001.
 21. *Звездин А.К.* О динамике доменных границ в слаб-фх ферромагнетиках // *Письма в ЖЭТФ*. 1979. Т. 29. № 10. С. 605–610.
 22. *Davydova M.D., Zvezdin K.A., Kimel A.V., Zvezdin A.K.* Ultrafast spin dynamics in ferrimagnets with compensation point // *J. Phys.: Condensed Matter*. 2019. V. 32. № 1. P. 01LT01.
 23. *Zvezdin A.K., Gareeva Z.V., Zvezdin K.A.* Anomalies in the dynamics of ferrimagnets near the angular momentum compensation point // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2020. V. 509. P. 166876 // arXiv preprint arXiv:2103.04105. 2021.
 24. *Wangsness R.K.* Sublattice effects in magnetic resonance // *Phys. Rev.* 1953. V. 91. № 5. P. 1085.
 25. *Malozemoff A.P., Slonczewski J.C.*, *Magnetic Domain Walls in Bubble Materials: Advances in Materials and Device Research*, vol. 1, Academic Press, 2016.

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

УДК 537.622

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗМЕНЕНИЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ
 A_2MnTeO_6 ($A = Ag, Tl$) НА СПИНОВУЮ КОНФИГУРАЦИЮ
МЕТОДОМ НЕЙТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ**© 2022 г. А. Е. Суслопарова^а, *, А. И. Курбаков^а^аПетербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ “Курчатовский институт”,
мкр. Орлова роща, 1, Гатчина, Лен. область, 188300 Россия

*e-mail: susloparova_ae@npi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 17.11.2021 г.

После доработки 31.01.2022 г.

Принята к публикации 20.02.2022 г.

Проведены нейтронографические исследования порошковых образцов из семейства теллуридов A_2MnTeO_6 ($A = Ag, Tl$) при комнатной и низких температурах. Изучены особенности кристаллической структуры, обнаружено частичное замещение атомов Mn и Te. В результате симметричного и полнопрофильного анализа определена спиновая структура в упорядоченном состоянии для соединения Ag_2MnTeO_6 при $T = 1.6$ К. Она представляет собой неколлинеарную 120-градусную треугольную структуру в ab -плоскости и спиновый геликоид вдоль оси c с вектором распространения $\mathbf{k} = (1/3, 1/3, 1/3)$. Нейтронографические измерения Tl_2MnTeO_6 не показали возникновения дополнительных рефлексов, связанных с организацией дальнего магнитного порядка вплоть до $T = 1.6$ К. Приведено сравнение исследуемых соединений с порошками, принадлежащими тому же семейству и опубликованными ранее – обнаружено сходство кристаллической и магнитной структуры с Na_2MnTeO_6 , и совершенно другой тип магнитного упорядочения, чем в Li_2MnTeO_6 .

Ключевые слова: низкоразмерный магнетизм, нейтронная порошковая дифракция, фрустрации обменных взаимодействий

DOI: 10.31857/S0015323022070178**ВВЕДЕНИЕ**

Исследуемые в данной работе соединения Ag_2MnTeO_6 и Tl_2MnTeO_6 принадлежат новому структурному семейству A_2MnTeO_6 , где A – одновалентный ион. Информация об этом семействе теллуридов впервые опубликована в [1]. В указанной работе основное внимание было направлено на методы синтеза образцов и их стандартную характеристику с точки зрения кристаллического строения и макромагнитных свойств. Затем более подробно были рассмотрены соединения Li_2MnTeO_6 [2] и Na_2MnTeO_6 [3], где были обнаружены необычные магнитные свойства и предложены модели, описывающие магнитное состояние при низких температурах. Все соединения A_2MnTeO_6 имеют треугольную геометрию расположения магнитных ионов, что, в сочетании со слоистой структурой, обеспечивает условия для возникновения фрустрированных взаимодействий в магнитной подсистеме. В низкоразмерных магнетиках квантовая суть материи проявляется наиболее ярко, когда магнитные взаимодействия начинают преобладать над температурными флуктуациями, и становится возможным наблюдение множества

квантовых кооперативных эффектов. Влияние анизотропии и фрустрации в таких системах существенно возрастает, а достижение дальнего магнитного порядка становится сильно затруднено.

В данной работе представлены исследования особенностей кристаллической структуры и спинового состояния соединений Ag_2MnTeO_6 и Tl_2MnTeO_6 и сравнение полученных результатов с уже опубликованными Li_2MnTeO_6 и Na_2MnTeO_6 . Были выявлены не только сходства между структурами, но и серьезные отличия в магнитной подсистеме, которые мы связываем с изменением межслоевого расстояния.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллический образец Na_2MnTeO_6 приготовлен методом твердофазного синтеза путем смешивания соответствующих оксидов и последующего длительного запекания, технология и условия синтеза детально описаны в работе [1]. Исследуемые в ней Ag_2MnTeO_6 и Tl_2MnTeO_6 получены методом ионно-обменной реакции из Na_2MnTeO_6 , приготовленного прямым синтезом.

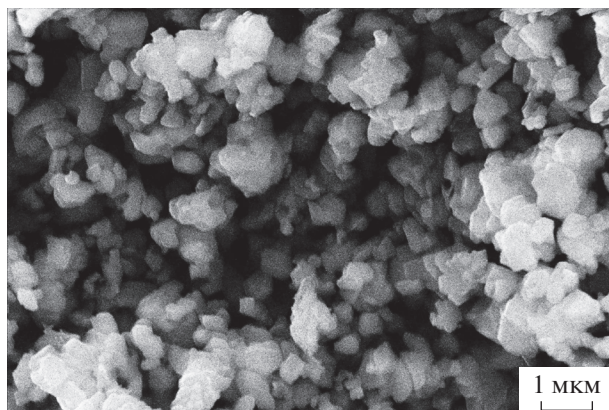


Рис. 1. СЭМ-изображение Tl_2MnTeO_6 .

Причины, по которым невозможен прямой синтез составов с Ag и Tl, подробно объяснены в [1].

Анализ морфологии порошков проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM) в Европейском синхротронном центре ESRF в Гренобле, Франция.

Нейтроннографические исследования проведены на источнике нейтронов SINQ в PSI, Швейцария с использованием двух различных порошковых дифрактометров: тепловых (HRPT) и холодных (DMC) нейтронов. Для уточнения параметров кристаллической структуры использованы данные экспериментов при комнатной температуре, а регистрация магнитного рассеяния проходила при температуре 1.6 К. На дифрактометре HRPT монохроматические нейтроны с длиной волны 1.886 Å были получены с использованием отражения монокристаллического германиевого монохроматора (hkk) = (511) в режиме высокой интенсивности (HI). Фиксированный угол поворота монохроматора $2\theta_M$, в котором проводили сканирование с шагом 0.05° в диапазоне углов дифракции 3.55° – 164.50° , составлял 120° . При измерении образцы помещали в тонкостенный цилиндрический контейнер из ванадия диаметром 6 мм × 50 мм.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Исследование особенностей морфологии поверхности частиц порошков проводили на сканирующем электронном микроскопе. Зерна имеют четкую границу и средний размер 1 мкм, рис. 1.

Полученные экспериментальные нейтроннограммы обрабатывали методом полнопрофильного анализа Ритвельда в программном пакете FullProf [4]. По результатам анализа были построены модели элементарных ячеек соединений в программе визуализации данных VESTA

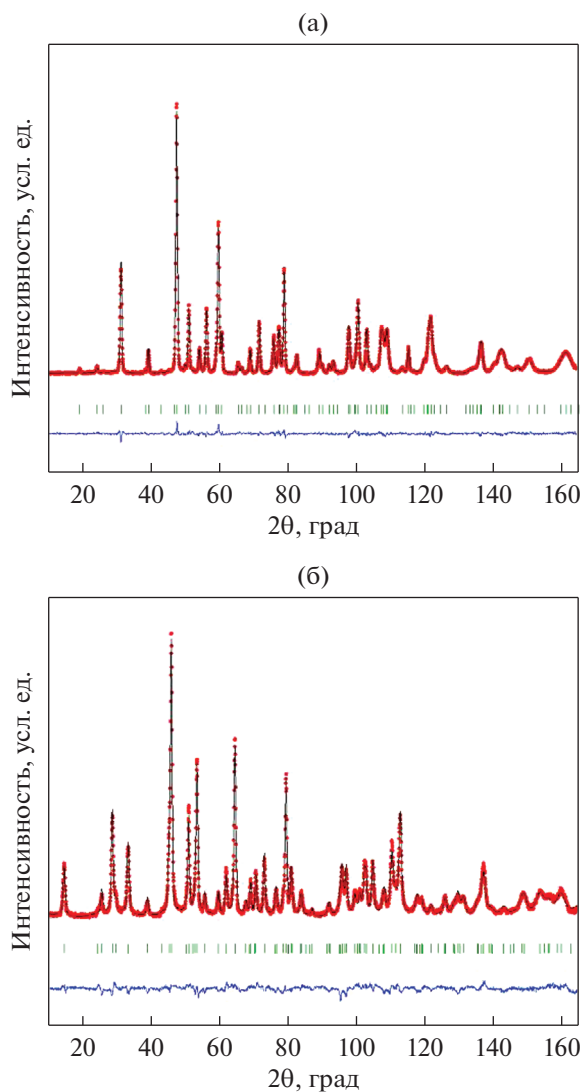


Рис. 2. Полнопрофильный анализ данных нейтронной дифракции для Ag_2MnTeO_6 (а) и Tl_2MnTeO_6 (б), зарегистрированных при комнатной температуре. Красные точки – экспериментальные данные, черная линия – расчетный профиль, синяя линия – разница между экспериментальными и расчетными данными, зеленые вертикальные риски – положение брегговских рефлексов.

[5] для двух температур, при которых проводили измерения – 1.6 и 300 К.

Эксперименты по нейтронной порошковой дифракции проводили в широком диапазоне температур от гелиевой до комнатной. Качество обработки методом Ритвельда экспериментальных данных, полученных на дифрактометре высокого разрешения HRPT при комнатной температуре, представлено на рис. 2.

Кристаллическая структура этих образцов уже была расшифрована ранее с помощью лабораторной рентгеновской дифракции, где была установ-

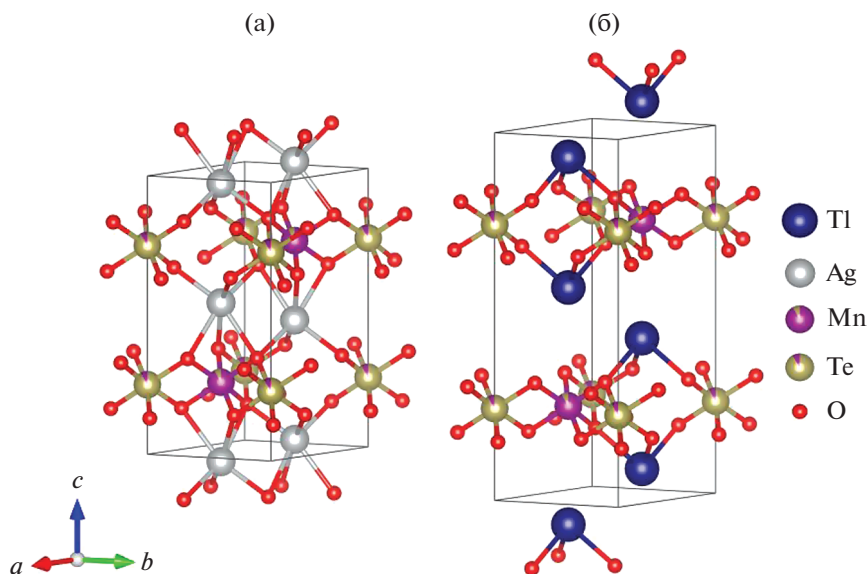


Рис. 3. Уточненные модели кристаллической структуры соединений A_2MnTeO_6 ($A = Ag, Tl$). Заливка разными цветами одного шара соответствует наличию структурного замещения Mn/Te на 8%.

лена пространственная группа, в которую кристаллизуются все образцы семейства $A_2MnTeO_6 - P-31c$ [1]. В результате нашей обработки нейтронографических данных предложенная модель была не только подтверждена и уточнены характеристики отдельных ее фрагментов, но и обнаружено смещение ионов Mn и Te благодаря значительной разнице в величине и даже знаке длины рассеяния нейтронов для Mn (-3.73 фм) и Te (5.80 фм).

Кристаллическая структура представляет собой сотовые (гексагональные) слои из катионов Mn^{4+} и Te^{6+} , которые чередуются вдоль оси c с немагнитными слоями, состоящими из Ag^+ или Tl^+ . Все ионы находятся внутри октаэдров, в вершинах которых находятся анионы кислорода (рис. 3). Однако есть и различия. Соединение с ионом Tl^+ от-

личается от трех других соединений семейства теллуатов. В Tl_2MnTeO_6 таллий имеет фактическое координационное число 3, а не 6, что приводит к разделению слоя. Это связано с эффектом неподеленной электронной пары, о чем более подробно обсуждали в работе [1].

Используемая модель кристаллической структуры описывает все дифракционные пики, примеси не обнаружены. В результате была получена высокоточная информация о структурных параметрах: положение всех атомов в элементарной ячейке, заселенность атомных позиций, тепловые факторы, длины связей и валентные углы, которые влияют на магнитные свойства исследуемых материалов, основные характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики элементарной ячейки Ag_2MnTeO_6 и Tl_2MnTeO_6 : позиция, координаты и заселенность атомов

Атом	Позиция	x	y	z	Осс
Ag_2MnTeO_6					
Ag	4f	2/3	1/3	0.9644(1)	0.333
Mn	2d	2/3	1/3	1/4	0.153(1)
Te	2a	0	0	1/4	0.153
O	12i	0.0512(1)	0.7143(1)	0.6530(3)	1
Tl_2MnTeO_6					
Tl	4f	2/3	1/3	0.9279(2)	0.333
Mn	2d	2/3	1/3	1/4	0.155(1)
Te	2a	0	0	1/4	0.155
O	12i	0.0436(1)	0.7064(1)	0.6773 (3)	1

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки (*P-31c*) A_2MnTeO_6 , извлеченные из нейтронных данных

	Li_2MnTeO_6	Na_2MnTeO_6	Ag_2MnTeO_6	Tl_2MnTeO_6
$a = b$	5.01393(4)	5.11576(3)	5.13252(3)	5.11425(7)
c	9.5175(3)	10.5701(9)	11.1621(1)	14.6605(4)
V	207.210(1)	239.570(3)	254.646(3)	332.08(1)

Комплексы катионов Mn и Te организованы в сотовую конфигурацию. При этом подсистема ионов марганца образует треугольную решетку и в случае антиферромагнитного типа взаимодействия между ионами марганца при низкой температуре следует ожидать фрустрацию магнитных взаимодействий.

Соединения семейства A_2MnTeO_6 ($A = Li, Na, Ag, Tl$) имеют схожую кристаллическую структуру. Однако увеличение ионных радиусов от Li^+ к Na^+ , Ag^+ и Tl^+ приводит к монотонному увеличению межслоевого расстояния, параметр решетки c изменяется на 54%, тогда как параметр a изменяется немонотонно и всего на 2.3%. Сравнение параметров приведено в табл. 2.

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА

На рис. 4 представлена полученная на HRPT нейтронограмма для Ag_2MnTeO_6 при $T = 1.6$ К, демонстрирующая появление дополнительных брэгговских отражений по сравнению с нейтронограммой, измеренной при комнатной температуре.

На вставке к рис. 4 новые рефлексы хорошо видны в диапазоне углов от 10° до 25° . По характеру возникновения магнитных пиков, а именно при углах, меньших первого ядерного (002) ре-

флекса, можно сделать вывод, что при низких температурах устанавливается дальний антиферромагнитный порядок. Фазовый переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное при понижении температуры наблюдается без каких-либо существенных структурных превращений.

На нейтронограмме Tl_2MnTeO_6 , измеренной также при $T = 1.6$ К, в отличие от Ag_2MnTeO_6 , присутствуют только ядерные рефлексы от кристаллической решетки, что указывает на отсутствие дальнего магнитного упорядочения в этом соединении вплоть до 1.6 К.

Обработка низкотемпературной нейтронной порошковой дифрактограммы соединения Ag_2MnTeO_6 приведена на рис. 5. В результате симметричного анализа положения наиболее интенсивных магнитных отражений с помощью программы *Valsimps* (в пакете *FULLPROF*) был установлен вектор распространения $\mathbf{k} = (1/3 \ 1/3 \ 1/3)$. Это соответствует соизмеримой спиновой структуре, в которой магнитная ячейка утроена по сравнению с кристаллической элементарной ячейкой во всех кристаллографических направлениях.

Магнитная структура Ag_2MnTeO_6 , полученная в результате ритвельдовского анализа, представлена на рис. 6.

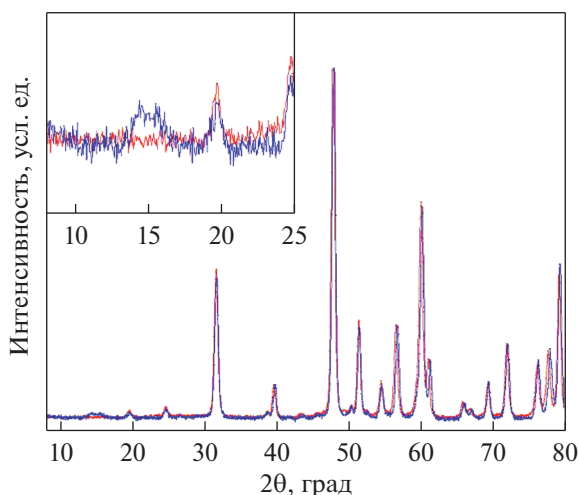


Рис. 4. Экспериментальные нейтронограммы Ag_2MnTeO_6 , полученные при температурах 1.6 (синий) и 300 К (красный). На вставке выделена малоугловая область.

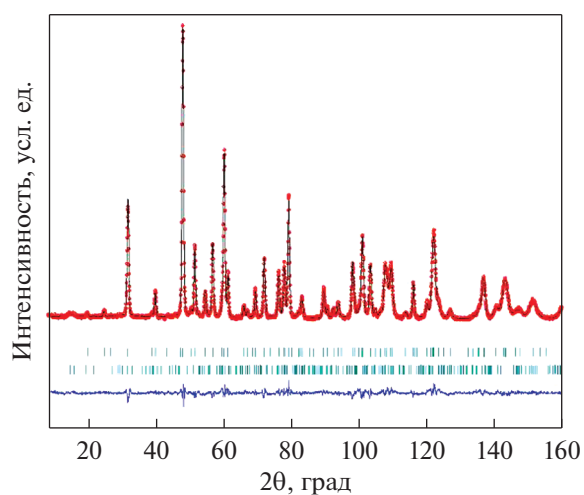


Рис. 5. Полнопрофильный анализ данных нейтронной дифракции для Ag_2MnTeO_6 при 1.6 К. Верхний ряд вертикальных рисок – положение брэгговских рефлексов от ядерной компоненты, нижний – положение магнитных брэгговских рефлексов.

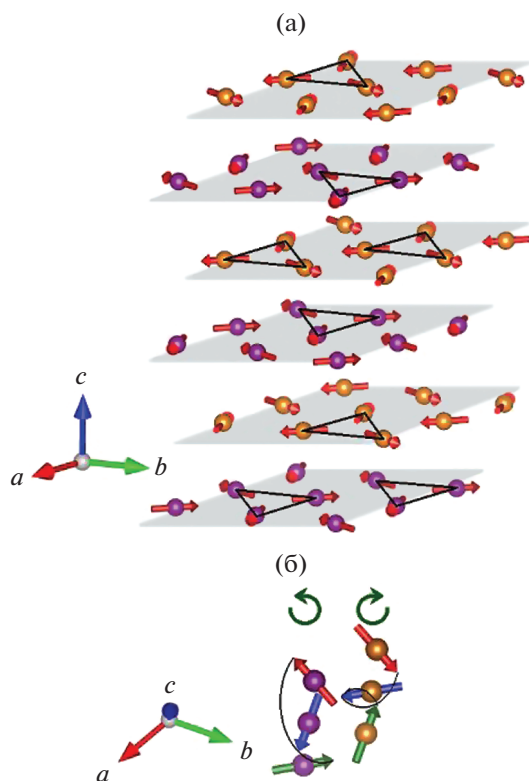


Рис. 6. Магнитная структура $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$ при температуре 1.6 К.

Магнитные ионы, находящиеся в октаэдрическом кислородном окружении, образуют треугольную структуру в пределах слоя. При переходе от слоя к слою, в магнитной элементарной ячейке, магнитные моменты на атомах марганца в позиции $(2/3 \ 1/3 \ 1/4)$ поворачиваются на 120 град по часовой стрелке (вправо), а атомы в позиции $(1/3 \ 2/3 \ 1/4)$ против часовой стрелки (влево) в плоскости ab (рис. 6, нижняя вставка).

Магнитные моменты в каждом спиновом треугольнике направлены от центра треугольника. На элементарную магнитную ячейку приходится шесть слоев ионов марганца, упорядоченных в виде спинового геликоида вдоль кристаллографического направления c . Такая структура схожа со спиновым состоянием соединения $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$ и совершенно отлична от $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$, где магнитная элементарная ячейка состоит из двух слоев ионов Mn.

Значение магнитного момента ионов марганца в каждом магнитоактивном слое MnTeO_6 составляет $1.18 \mu_B/\text{Mn}$ ($m_x = 0.68(1) \mu_B/\text{Mn}$, $m_y = 1.36(3) \mu_B/\text{Mn}$) для $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$. Тогда как для схожей конструкции $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$ магнитный момент принимает значение $1.8 \mu_B/\text{Mn}$.

Низкие значения магнитных моментов для Mn^{4+} , d^3 , $S = 3/2$, ($\mu_{\text{theor}} = 3.87 \mu_B$) указывают на

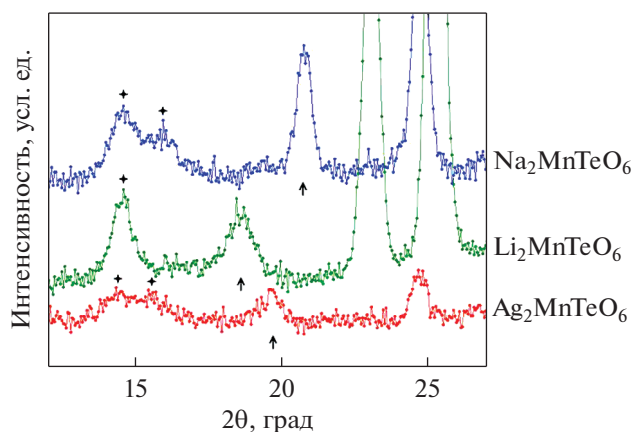


Рис. 7. Малоугловая часть данных нейтронной дифракции для $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$ и $\text{Tl}_2\text{MnTeO}_6$ при комнатной температуре.

неполное формирование упорядоченной спиновой структуры в $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$ при $T = 1.6$ К.

Несмотря на идентичную кристаллическую структуру всех представителей семейства, зарегистрированное на HRPT магнитное рассеяние $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$ идентично $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$ и отлично от $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$, которые были исследованы ранее. Пики, связанные с магнитным рассеянием от соединений с Ag и Na имеют одинаковое положение, в отличие от $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$, что указывает на наличие разных векторов распространения. Интенсивность же во всех трех случаях разная, как и величина магнитного момента, что наглядно показано на рис. 7.

Уменьшение магнитного момента от натриевого образца к серебряному мы связываем с различием параметров c элементарных ячеек кристалла (≈ 9.5 и 14.7 \AA , см. табл. 2). Это вызывает более слабую межплоскостную обменную связь и препятствует полному формированию трехмерного магнитного порядка в исследуемых образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя метод нейтронной порошковой дифракции высокого разрешения, была подтверждена и уточнена кристаллическая структура соединений $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$ и $\text{Tl}_2\text{MnTeO}_6$, принадлежащих семейству слоистых теллуридов A_2MnTeO_6 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}, \text{Tl}$). Образцы кристаллизуются в пространственную группу $P-31c$, структура представляет собой чередующиеся магнитоактивные $(\text{MnTeO}_6)^{2-}$ и немагнитные слои с сотообразным устройством.

Продемонстрировано существенное влияние на магнитные свойства параметра кристаллической решетки c , определяющего расстояния между слоями и зависящего от радиуса одновалентного А-металла. Магнитная структура $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$

подобна $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$ [3] и разительно отлична от соединения с литием с гораздо меньшим ионным радиусом.

Определена спиновая конфигурация в основном состоянии $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$ на основе обработки данных нейтронной дифракции, полученных при $T = 1.6$ К. Модель магнитной структуры представляет собой соизмеримую антиферромагнитную 120-градусную треугольную структуру, лежащую в плоскости ab , и спиновый геликоид вдоль оси c с вектором распространения $\mathbf{k} = (1/3 \ 1/3 \ 1/3)$.

В соединении $\text{Tl}_2\text{MnTeO}_6$ с наибольшим ионным радиусом А-элемента дополнительное рассеяние нейтронов, связанное с установлением дальнего магнитного порядка не обнаружено вплоть до 1.6 К.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-12-00375, <https://rscf.ru/project/18-12-00375/> на швейцарском нейтронном источнике SINQ в PSI. Авторы благодарят В.Б. Налбандяна (ЮФУ) за синтез образцов и В.Ю. Помякушина за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nalbandyan V. B., Shukaev I.L., Raganyan G.V., Svyazhin A., Vasiliev A.N., Zvereva E.A.*, Preparation, Crystal Chemistry, and Hidden Magnetic Order in the Family of Trigonal Layered Tellurates $\text{A}_2\text{Mn}^{(4+)}\text{TeO}_6$ (A = Li, Na, Ag, or Tl) // *Inorganic Chemistry*. 2019. V. 58. № 9. P. 5524–5532.
2. *Zvereva E.A., Raganyan G.V., Vasilchikova T.M., Nalbandyan V.B., Gafurov D.A., Vavilova E.L., Zakharov K.V., Koo H.-J., Pomjakushin V.Yu., Susloparova A.E., Kurbakov A.I., Vasiliev A.N., Whangbo M.-H.*, Hidden magnetic order in the triangular-lattice magnet $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$ // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 102. № 9. P. 094433.
3. *Kurbakov A.I., Susloparova A.E., Pomjakushin V.Yu., Skourski Y., Raganyan G.V., Vasilchikova T.M., Vavilova E.L., Vasiliev A.N.*, Magnetic Order In Triangular-Lattice Layered Magnets $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$ // *Phys. Rev. B*. 2022. V. 105. № 9. P. 064416.
4. FULLPROF suite, <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
5. VESTA, Visualization for Electron and Structural Analysis, <https://jp-minerals.org/vesta/>.

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

УДК 537.622

**ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ
НА ВОЗБУЖДЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ РЕЗОНАНСНЫХ МОД
В МАГНИТОПЛАЗМОННОМ КРИСТАЛЛЕ****© 2022 г. С. В. Томилин^а, *, А. В. Каравайников^а, С. Д. Ляшко^а,
Е. Т. Милукова^а, О. А. Томилина^а, В. Н. Бержанский^а**^аКрымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, просп. Вернадского, 4, Симферополь, 295006 Россия

*e-mail: tomlin_znu@mail.ru

Поступила в редакцию 02.12.2021 г.

После доработки 29.12.2021 г.

Принята к публикации 11.01.2022 г.

Приведены описание синтеза магнитоплазмонного кристалла и результаты исследования влияния наноструктурирования плазмонного слоя на возбуждение различных резонансных мод, приводящих к усилению эффекта Фарадея в магнитном слое. Показано, что при нанесении на магнитофотонный кристалл сплошного плазмонного слоя Au наблюдается возбуждение как микрорезонаторных оптических, так и таммовских плазмонных мод. Наноструктурирование плазмонного слоя приводит к деградации таммовской резонансной моды и размытию пика микрорезонаторной моды, что, в свою очередь приводит, к уменьшению усиления эффекта Фарадея, при этом наблюдается появление моды локализованного плазмонного резонанса.

Ключевые слова: магнитоплазмонный кристалл, наноструктурирование, резонансные моды, эффект Фарадея

DOI: 10.31857/S0015323022070208

ВВЕДЕНИЕ

Фотонные и магнитофотонные кристаллы (МФК) являются перспективными структурами в современных отраслях науки и техники, таких как фотоника, оптика, сенсорика, спинтроника, магнотроника, квантовые технологии и т.д. [1–5]. Один из способов модификации свойств магнитофотонных кристаллов заключается в его интегрировании с плазмонной подсистемой [6].

Так, в работах [7–10] представлены результаты исследования особенностей возбуждения моды поверхностного плазмон-поляритонного резонанса (ППР) в магнитоплазмонных кристаллах и ее воздействие на усиление магнитооптических эффектов. В данном случае плазмонная подсистема представляла собой сплошной металлический слой, который встраивали в общую многослойную структуру фотонного кристалла.

В работах [11–14] описаны результаты исследования усиления магнитооптических эффектов за счет возбуждения резонансной моды таммовских плазмон-поляритонов. В данном случае плазмонная подсистема также представляет собой сплошной металлический слой, который наносят на фотонный кристалл поверх согласующего буферного слоя из прозрачного диэлектрика, который, в свою очередь, определяет условие образования

стоячей электромагнитной волны и, соответственно, спектральное положение резонансного пика.

В работах [15–17] исследовано усиление магнитооптических эффектов за счет возбуждения моды локализованного плазмонного резонанса (ЛПР). Для возбуждения ЛПР плазмонная подсистема представляет собой слой металлических наночастиц (периодических или самоорганизованных), встроенный в общую многослойную структуру фотонного кристалла.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей возбуждения различных резонансных мод в магнитоплазмонном кристалле при изменении структуры плазмонного слоя со сплошной (таммовские плазмонные моды) на наноструктурированную (ЛПР моды).

**ПОЛУЧЕНИЕ
И ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ**

Образец магнитоплазмонного кристалла был изготовлен методом послойного осаждения функциональных материалов с помощью вакуумного напыления. На рис. 1 показана общая схема образца.

В качестве подложки использована полированная пластина монокристалла гадолиний-галлиевого граната $Ga_3Gd_5O_{12}$ (GGG) с ориентацией по-

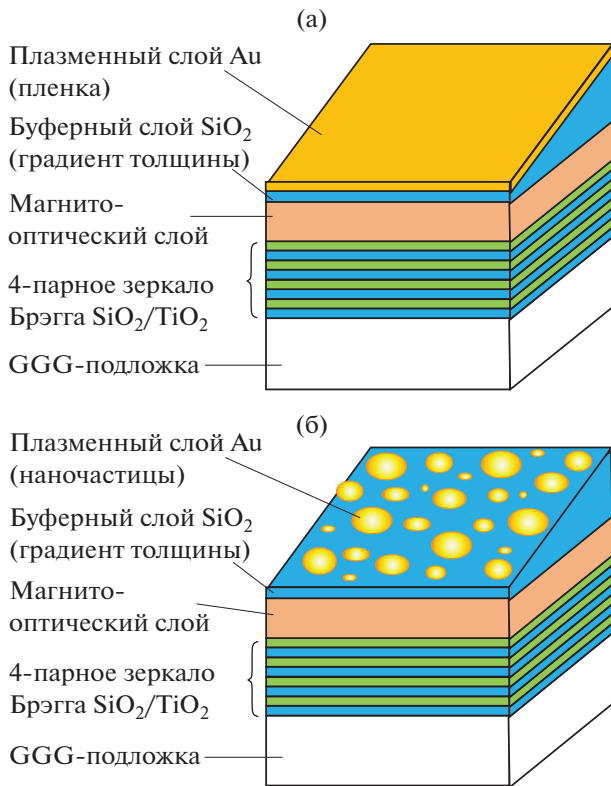


Рис. 1. Схема образца магнитооптического кристалла: а – до наноструктурирования; б – после.

верхности (111). На подложке методом ионно-реактивного напыления выполнено зеркало Брэгга в виде 4 пар чередующихся слоев SiO₂/TiO₂ (толщина SiO₂ ~ 94 нм, толщина TiO₂ ~ 70 нм).

На поверхность брэгговского зеркала ионно-реактивным распылением нанесен слой висмут-замещенного феррита граната (М) с номинальным составом $\text{Bi}_{1.0}\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Fe}_{4.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_{12}$ и толщиной 110 нм. Для кристаллизации граната применяли отжиг на воздухе (нагрев до 700°C со скоростью 4 К/мин, выдержка при 700°C в течение 120 мин, остывание со скоростью 4 К/мин).

На поверхность магнитооптического слоя был нанесен буферный слой SiO₂ также методом ионно-реактивного напыления. Данный слой предназначен для оптического согласования фотонного кристалла и плазмонной подсистемы. Буферный слой выполнен с градиентом толщины вдоль поверхности образца с помощью специальной методики, суть которой изложена в работе [18]. Толщина буферного слоя h_{buffer} варьируется от 50 до 300 нм при среднем градиенте $dh/dx = 25$ нм/мм.

Таким образом, в различных участках градиента изменяется условие формирования стоячих оптических мод и, соответственно, плазмонных мод, что позволяет на разных участках образца исследовать возбуждение данных резонансных

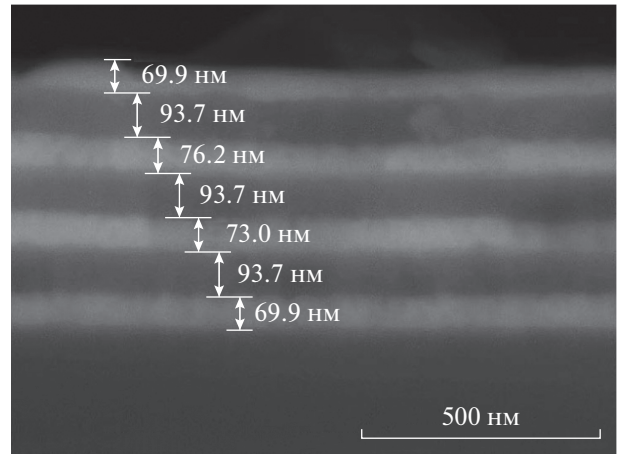


Рис. 2. РЭМ снимок поперечного среза (скола) зеркала Брэгга (образец-свидетель на плавленом кварце).

мод в различной спектральной области внутри фотонной запрещенной зоны кристалла.

Поверх буферного слоя методом термического испарения нанесен плазмонный слой Au толщиной порядка 3 нм. Для наноструктурирования плазмонного слоя применяли термический отжиг на воздухе (резкое погружение в шахтную печь при температуре 680°C с последующей выдержкой 60 мин, затем резкое извлечение из печи и произвольное остывание).

Таким образом, общая структура магнитооптического кристалла может быть описана как $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)_4/\text{M}/\text{SiO}_2(\text{grad } h)/\text{Au}$.

Контроль толщины функциональных слоев выполнен на образцах-свидетелях с помощью микроинтерферометра МИИ-4 с блоком цифровой обработки и подтвержден данными растровой электронной микроскопии (рис. 2).

Данные о толщине слоев, приведенные на рис. 2, получены с помощью компьютерной обработки РЭМ-снимка как результат нахождения длин соответствующих отрезков в указанном масштабе.

Исследование оптических и магнитооптических (МО) свойств магнитооптического кристалла было выполнено на спектральном магнитополяриметре, изготовленном на базе спектрофотометра КФК-3. Исследования проводили при нормальном падении света на поверхность образца, помещенного во внешнее магнитное поле $H = \pm 2$ кЭ в конфигурации Фарадея. Изображение выходной щели монохроматора (ширина щели $d = 0.1$ мм) проецировали на поверхность образца длиннофокусной линзой. Таким образом, при градиенте толщины буферного слоя 25 нм/мм в области исследования изменение толщины буферного слоя составляло примерно 2.5 нм. Магнитооптический эффект Фарадея (ЭФ) определяли методом прямого измерения поворота плоскости поляриза-

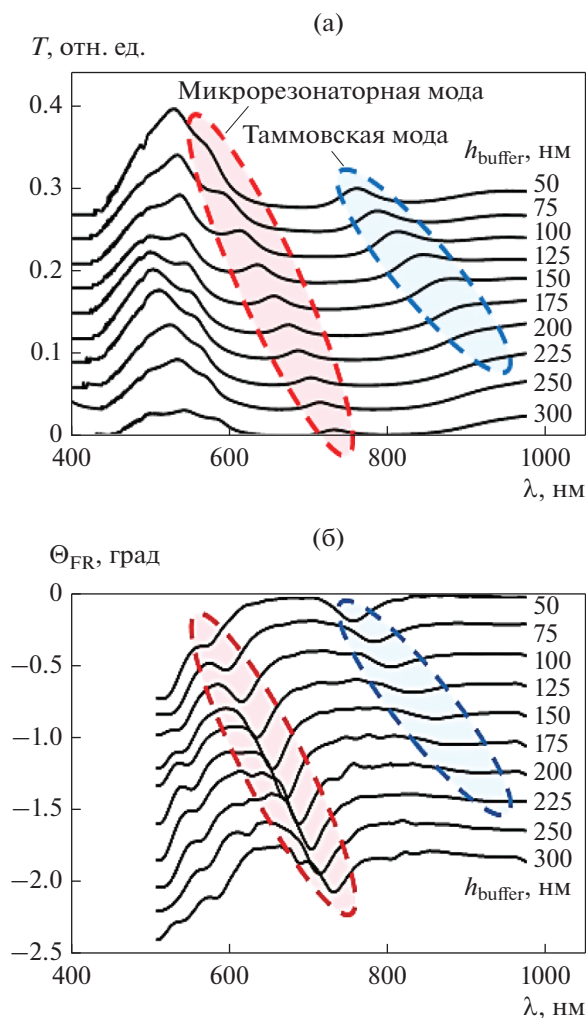


Рис. 3. Оптические и магнитооптические свойства кристалла со сплошным плазмонным слоем до наноструктурирования при разной толщине буферного слоя: а – спектры пропускания, б – спектры фарадеевского вращения. Для наглядности все кривые смещены по оси ординат на 0.03 (а) и на 0.2 (б).

ции света, прошедшего через кристалл, посредством нахождения условия существования минимума интенсивности детектируемого сигнала за счет вращения быстрой оси анализатора. Спектры МО вращения измеряли при намагничивании образца вдоль волнового вектора k падающего излучения (поле H^+) и против волнового вектора k (поле H^-). Результирующий эффект Фарадея определяли математически как полуразность спектров, измеренных в полях H^+ и H^- .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура $G\text{GG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)_4/\text{M}/\text{SiO}_2(\text{grad } h)/\text{Au}$ до грануляции представляет собой магнитоплазмонный кристалл со сплошным плазмонным сло-

ем Au (рис. 1а). Металлическая пленка Au в данном случае выполняет сразу две функции. Во-первых, плазмонного элемента для возбуждения резонансных таммовских плазмонных мод. Во-вторых, металлического зеркала, которое в паре с зеркалом Брэгга локализует излучение внутри магнитооптического слоя, что приводит к возбуждению микрорезонаторных оптических мод [19].

На рис. 3а приведены спектры пропускания для магнитоплазмонного кристалла со сплошным плазмонным слоем до наноструктурирования (рис. 1а) при различной толщине буферного слоя SiO_2 .

На спектрах пропускания отчетливо видны пики двух типов резонансных мод. В диапазоне 580–735 нм возбуждается микрорезонаторная мода, в диапазоне 760–950 нм – таммовская плазмонная мода. Обе моды смещаются примерно на 25% вдоль спектра в красную область при увеличении толщины буферного слоя SiO_2 [20].

На рис. 3б показаны спектры фарадеевского вращения при намагничивании магнито-плазмонного кристалла в поле $H = 2$ кЭ. Видно, что обе резонансные моды приводят к усилению магнитооптического эффекта Фарадея. Незначительные возмущения в области 520–560 нм на рис. 3б обусловлены влиянием края фотонной запрещенной зоны.

Для оценки величины усиления эффекта Фарадея рассчитывали коэффициент усиления:

$$\eta = \theta_{\text{res}}/\theta_{\text{M}}, \quad (1)$$

где θ_{res} – угол фарадеевского вращения в резонансе, θ_{M} – угол фарадеевского вращения чистого магнитооптического слоя феррит-граната.

На рис. 4 показана зависимость коэффициента усиления эффекта Фарадея от толщины буферного слоя SiO_2 для различных резонансных мод, показанных на рис. 3 (до наноструктурирования плазмонного слоя Au).

Как видно из рисунка, с увеличением толщины буферного слоя усиление эффекта Фарадея (ЭФ) за счет микрорезонаторной моды возрастает, а усиление за счет таммовской моды, напротив, падает вплоть до толщины буферного слоя 225 нм. При толщине буферного слоя свыше 225 нм коэффициент усиления ЭФ за счет таммовской моды приближается к 1 (усиление отсутствует).

Это непосредственно связано с условием формирования стоячих волн и изменением коэффициентов отражения и поглощения плазмонного слоя. При эффективном возбуждении таммовской плазмонной моды энергия излучения поглощается, что приводит к снижению эффективности возбуждения микрорезонаторной моды. Напротив, при снижении эффективности возбуждения плазмонной моды, излучение отражается от металли-

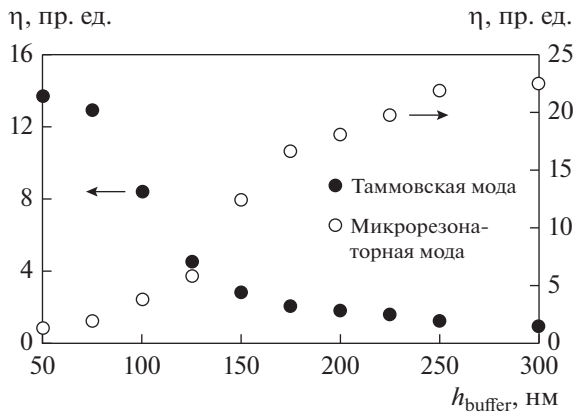


Рис. 4. Зависимость коэффициента усиления эффекта Фарадея η от толщины буферного слоя SiO_2 при возбуждении различных резонансных мод в магнито-плазмонном кристалле до наноструктурирования слоя Au.

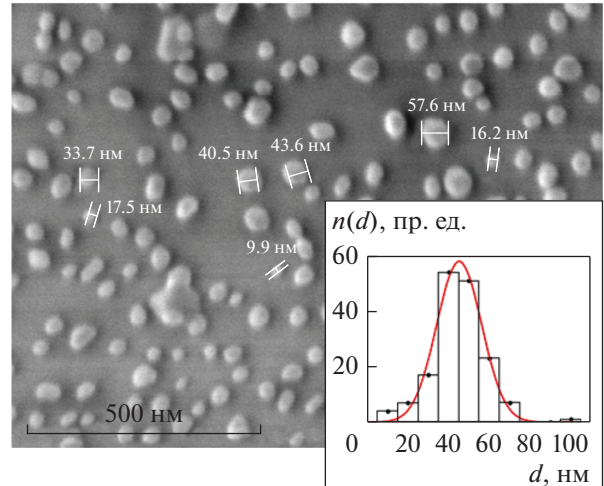


Рис. 5. РЭМ-снимок морфологии поверхности наноструктурированного плазмонного слоя Au. На вставке — распределение наночастиц по размерам.

ческого слоя “внутри” кристалла, что приводит к эффективному возбуждению микрорезонаторной моды.

После наноструктурирования плазмонного слоя его структура представляет собой ансамбль самоорганизующихся наночастиц (рис. 5).

Как видно из рис. 5, самоорганизующиеся золотые наночастицы $\text{Au}_{(\text{NP})}$ имеют форму, близкую к округлой. Размер наночастиц варьируется от 10 до 70 нм (редко до 100 нм), средний размер 40–45 нм, среднее квадратичное отклонение 11 нм, распределение по размерам достаточно хорошо аппроксимируется Гауссианом.

На рис. 6 показан спектр пропускания образца-свидетеля $\text{GGG}/\text{Au}_{(\text{NP})}$. Данный образец получен в едином цикле с основным магнитоплазмонным кристаллом и представляет собой наночастицы Au на подложке из гадолиний-галлиевого граната.

Как видно из рис. 6, на длине волны $\lambda_{\text{рез}} = 560$ нм наблюдается четко выраженный спектральный провал, связанный с резонансным возбуждением локализованных плазмонных мод в самоорганизующихся наночастицах $\text{Au}_{(\text{NP})}$ [21].

На рис. 7а приведены спектры пропускания для магнитоплазмонного кристалла с наноструктурированным плазмонным слоем (рис. 1б) при различной толщине буферного слоя SiO_2 . Как видно из рис. 7а, после наноструктурирования плазмонного слоя эффективность возбуждения резонансной таммовской моды резко падает как по интенсивности, так и по добротности. При этом в области 520–530 нм возникает локальный минимум пропускания, связанный с возбуждением мод локализованного плазмонного резонанса (ЛПР). Незначительное спектральное смещение ЛПР по

сравнению со свидетелем (рис. 6) связано с изменением диэлектрического окружения плазмонных частиц.

Микрорезонаторная мода также наблюдается после наноструктурирования плазмонного слоя, однако добротность резонанса существенно снижается. Это связано с уменьшением отражательной способности металлического зеркала (слоя Au) и с увеличением диффузного рассеяния света.

На рис. 7б показаны спектры фарадеевского вращения при различной толщине буферного слоя (указана в легенде). Видно, что и микрорезонаторная, и таммовская моды приводят к усилению эффекта Фарадея, однако гораздо менее эффективно по сравнению с аналогичным усилением до наноструктурирования.

Как можно видеть из рисунка, мода ЛПР лежит очень близко к точке экстремума на спектре фара-

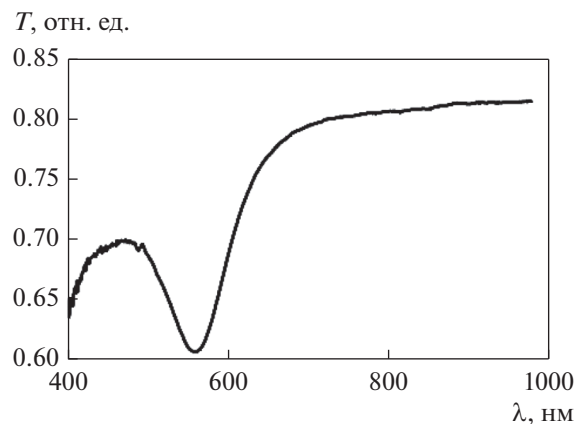


Рис. 6. Спектр пропускания образца-свидетеля $\text{GGG}/\text{Au}_{(\text{NP})}$.

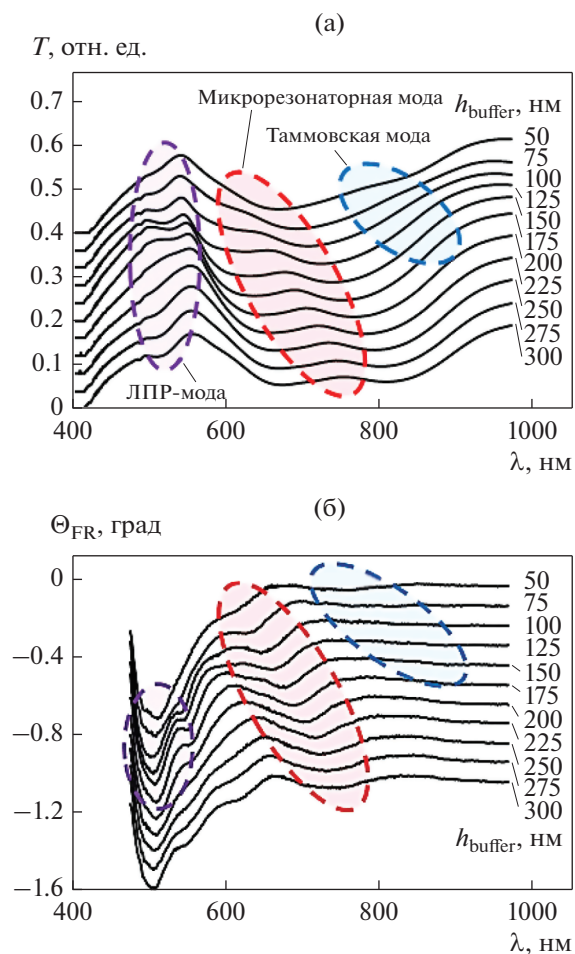


Рис. 7. Оптические и магнитооптические свойства кристалла с наноструктурированным плазмонным слоем при разной толщине буферного слоя: а – спектры пропускания, б – спектры фарадеевского вращения. Для наглядности все кривые смещены по оси ординат на 0.04 (а) и на 0.1 (б).

деевского вращения, поэтому усиление эффекта Фарадея наблюдается в виде увеличения глубины спектрального “минимума”. Следует отметить, что на спектрах пропускания (рис. 7а) моды ЛПП наблюдаются при всех значениях толщины буферного слоя, а изменение эффективности их возбуждения обусловлено условием формирования стоячей волны в периодической структуре образца. При этом на спектрах фарадеевского вращения (рис. 7б) усиление за счет ЛПП происходит только при малых толщинах буферного слоя. Это связано с ограниченной глубиной проникновения поля резонирующих плазмонных наночастиц в окружающее пространство (ближне-полюное взаимодействие), соответственно увеличение толщины буферного слоя приводит к ослаблению взаимодействия плазмонной и магнитной подсистем.

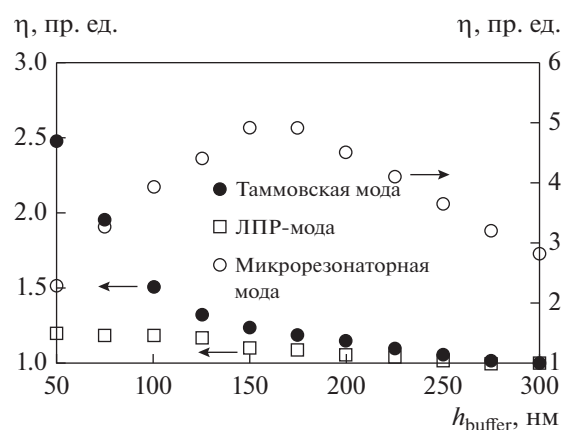


Рис. 8. Зависимость коэффициента усиления эффекта Фарадея η от толщины буферного слоя SiO_2 при возбуждении различных резонансных мод в магнито-плазмонном кристалле с наноструктурированным слоем Au.

Незначительные возмущения в области 550–560 нм также вызваны влиянием края фотонной запрещенной зоны и не связаны с ЛПП.

На рис. 8 показана зависимость коэффициента усиления эффекта Фарадея от толщины буферного слоя SiO_2 при возбуждении различных резонансных мод в магнито-плазмонном кристалле с наноструктурированным плазмонным слоем Au. Видно, что эффективность усиления эффекта Фарадея после наноструктурирования плазмонного слоя снизилась примерно в 5 раз для Таммовской и микро-резонаторной мод.

Следует отметить, что максимальное усиление в области микрорезонаторной моды наблюдается при толщине буферного слоя 150–175 нм (до наноструктурирования максимальное усиление было при $h_{\text{буф}} = 300$ нм).

Усиление ЭФ за счет резонансной ЛПП-моды не превышает 1.2 раза при минимальной толщине буферного слоя $h_{\text{буф}} = 50$ нм и монотонно снижается с увеличением толщины буферного слоя. При толщинах $h_{\text{буф}}$ свыше 225 нм усиление ЭФ за счет таммовской и ЛПП-мод стремится к 1.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе показано, что в магнито-плазмонном кристалле с общей структурой $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)_4/\text{M}/\text{SiO}_2(\text{grad } h)/\text{Au}$, где М – магнитооптический слой феррит-граната, могут возбуждаться различные типы оптических и плазмонных резонансных мод. В случае сплошного плазмонного слоя Au наблюдается возбуждение микрорезонаторной оптической и таммовской плазмонной мод. После наноструктурирования плазмонного слоя Au наряду с указанными мода-

ми возбуждаются также моды локализованного плазмонного резонанса.

Показано, что все резонансные моды приводят к усилению магнитооптического эффекта Фарадея. При этом эффективность возбуждения различных резонансных мод и их влияние на усиление ЭФ сильно зависят как от структуры плазмонного слоя Au, так и от толщины буферного слоя SiO₂.

До наноструктурирования слоя Au максимальный коэффициент усиления ЭФ за счет микрорезонаторной и таммовской мод составляют $\eta = 22.5$ и $\eta = 13.7$, соответственно. При этом с увеличением толщины буферного слоя SiO₂ эффективность возбуждения микрорезонаторной моды увеличивается, а таммовской — уменьшается.

После наноструктурирования слоя Au наибольший коэффициент усиления ЭФ наблюдается для оптической микрорезонаторной моды $\eta = 5$ при оптимальной толщине буферного слоя 150–175 нм. Максимальные значения коэффициента усиления ЭФ за счет плазмонных мод составляют $\eta = 2.5$ и $\eta = 1.2$ для таммовской и ЛППР-мод соответственно. Плазмонное усиление ЭФ наблюдается при минимальных значениях толщины буферного слоя ($h_{\text{буф}} = 50$ нм) для обеих мод. При толщине буферного слоя свыше 225 нм плазмонное усиление ЭФ отсутствует, что связано с ближнепольным характером взаимодействия плазмонной подсистемы с магнитоактивным слоем кристалла.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-72-20154.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sharkawy A., Shi Sh., Prather D.W.* Heterostructure photonic crystals: theory and applications // *Appl. Opt.* 2002. V. 41. P. 7245–7253.
2. *Ozbay E., Bulu I., Aydin K., Caglayan H., Guven K.* Physics and applications of photonic crystals // *Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications*. 2004. V. 2. P. 87–95.
3. *Inoue M., Fujikawa R., Baryshev A., Khanikaev A., Lim P.B., Uchida H., Aktsipetrov O., Fedyanin A., Murzina T., Granovsky A.* Magnetophotonic crystals // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. V. 39. P. R151–R161.
4. *Kharratian S., Urey H., Onbaşlı M.C.* RGB Magnetophotonic Crystals for High-contrast Magneto-optical Spatial Light Modulators // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 644.
5. *Belotelov V.I., Zvezdin A.K.* Magneto-optical properties of photonic crystals // *J. Optical Society of America B*. 2005. V. 22. I. 1. P. 286–292.
6. *Mikhailova T.V., Shaposhnikov A.N., Tomilin S.V., Alentiev D.V.* Nanostructures with magneto-optical and plasmonic response for optical sensors and nanophotonic devices // *J. Phys. Conf. Ser.* 2019. V. 1410. P. 012163.
7. *Bremer J.* Influence of surface plasmons on the Faraday effect in bismuth-substituted yttrium iron garnet films // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 89. № 11. P. 6177–6181.
8. *Ignatyeva D.O., Knyazev G.A., Kapralov P.O., Dietler Giovanni, Seatskii S.K., Belotelov V.I.* Magneto-optical plasmonic heterostructure with ultranarrow resonance for sensing applications // *Sci. Reports*. 2016. V. 6. P. 28077.
9. *Guo J., Zhu Zh., Deng W.* Small-angle measurement based on surface-plasmon resonance and the use of magneto-optical modulation // *Appl. Opt.* 1999. V. 38. № 31. P. 6550–6555.
10. *Baryshev A.V., Merzlikin A.M.* Plasmonic Photonic-Crystal Slabs: Visualization of the Bloch Surface Wave Resonance for an Ultrasensitive, Robust and Reusable Optical Biosensor // *Crystals*. 2014. № 4. P. 498–508.
11. *Mikhailova T., Tomilin S., Lyashko S., Shaposhnikov A., Prokopov A., Karavainikov A., Bokova A., Berzhansky V.* Tamm magnetophotonic structures with Bi-substituted iron garnet layers at oblique incidence // *J. Phys.: Conf. Series*. 2018. V. 1124. P. 051062.
12. *Mikhailova T., Shaposhnikov A., Prokopov A., Karavainikov A., Tomilin S., Lyashko S., Berzhansky V.* Tamm plasmon-polaritons structures with Bi-substituted garnet layers // *EPJ Web of Conferences*. 2018. V. 185. P. 02016.
13. *Sasin M.E., Seisyan R.P., Kalittevski M.A., Brand S., Abram R.A., Chamberlain J.M., Egorov A.Yu., Vasil'ev A.P., Mikhlin V.S., Kavokin A.V.* Tamm plasmon polaritons: Slow and spatially compact light // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 251112.
14. *Chen Y., Zhang D., Zhu L., Fu Q., Wang R., Wang P., Ming H., Badugu R., Lakowicz J.R.* Effect of metal film thickness on Tamm plasmon-coupled emission // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. № 16. P. 25523–25530.
15. *Uchida K., Adachi H., Kikuchi D., Ito S., Qiu Z., Maekawa S., Saitoh E.* Generation of spin currents by surface plasmon resonance // *Nature Communications*. 2015. ncomms6910. <http://www.nature.com/articles/ncomms6910>.
16. *Venditti I.* Gold Nanoparticles in Photonic Crystals Applications: A Review // *Materials (Basel)*. 2017. V. 10. № 2. P. 97.
17. *Inoue M., Baryshev A.V., Khanikaev A.B., Dokukin M.E., Chung K., Heo J., Takagi H., Uchida H., Lim P.B., Kim J.* Magnetophotonic Materials and Their Applications // *IEICE Transactions on Electronics*. 2008. V. E91. C. Iss. 10. P. 1630–1638.
18. *Tomilin S.V., Berzhansky V.N., Shaposhnikov A.N., Prokopov A.R., Milyukova E.T., Karavainikov A.V., Tomilina O.A.* Ultrathin and Nanostructured Au Films with Gradient of Effective Thickness. Optical and Plasmonic Properties // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016. V. 741. P. 012113.
19. *Mikhailova T.V., Lyashko S.D., Tomilin S.V., Shaposhnikov A.N., Karavainikov A.V. and Berzhansky V.N.* Hybrid states of Tamm plasmon polaritons in nanostructures with Bi-substituted iron garnets // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1389. P. 012103.
20. *Mikhailova T.V., Lyashko S.D., Tomilin S.V., Karavainikov A.V., Prokopov A.R., Shaposhnikov A.N., Berzhansky V.N.* Magneto-optical microcavity with Au plasmonic layer // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. V. 917. P. 062053.
21. *Tomilina O.A., Berzhansky V.N., Tomilin S.V.* The Influence of Dielectric Environment on Spectral Shift of Localized Plasmonic Resonance // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1695. P. 012138.

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

УДК 537.622

**ЭЛЕКТРОННОЕ ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ
В МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ**© 2022 г. К. И. Кугель^{a, b, *}, А. Л. Рахманов^{a, c}, А. О. Сбойчаков^a^aИнститут теоретической и прикладной электродинамики РАН, ул. Ижорская, 13, Москва, 125412 Россия^bИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия^cМосковский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Московская обл., 141700 Россия

*e-mail: klimkugel@gmail.com

Поступила в редакцию 11.03.2022 г.

После доработки 24.03.2022 г.

Принята к публикации 28.03.2022 г.

Дается обзор основных понятий и механизмов, связанных с электронным фазовым расслоением и формированием наноразмерных неоднородностей в магнитных материалах. Рассмотрение ведется на примерах таких систем с сильными электронными корреляциями, как манганиты, где фазовое расслоение возникает за счет конкуренции ферро- и антиферромагнитных состояний, а также кобальтитов, где важную роль играют переходы между различными спиновыми состояниями. Существенное внимание уделено механизму фазового расслоения, обусловленного неидеальным нестингом листов поверхности Ферми, который особенно важен для систем с волнами спиновой плотности, ярким примером которых являются железосодержащие пниктиды.

Ключевые слова: системы с сильными электронными корреляциями, электронное фазовое расслоение, нестинг листов поверхности Ферми, манганиты, кобальтиты, железосодержащие пниктиды

DOI: 10.31857/S0015323022070130

1. ВВЕДЕНИЕ

Исходно физика конденсированного состояния изучала системы, которые являлись либо пространственно однородными, либо имели неоднородности столь малых масштабов, что изучать их экспериментально было практически невозможно, и приходилось довольствоваться “самоусредненным” описанием. Однако в последние десятилетия появились экспериментальные средства контроля и изучения свойств твердых тел на чрезвычайно малых масштабах, что поставило перед исследователями новые вопросы о поведении пространственно-неоднородных многочастичных систем. В данной обзорной статье исследуется явление электронного фазового расслоения – возникновение состояний с неоднородной электронной плотностью в остальных отношениях однородных материалах. Электронное фазовое расслоение присуще системам с сильными электронными корреляциями – материалам, в которых потенциальная энергия взаимодействия электронов преобладает над их кинетической энергией. К ним относится весьма обширный класс соединений, включающий высокотемпературные сверхпроводники, манганиты, кобальтиты и др.

Ярким примером систем с сильными электронными корреляциями являются манганиты. Одним из интригующих свойств манганитов является эффект колоссального магнитосопротивления – резкого (на несколько порядков) изменения электросопротивления материала при приложении внешнего магнитного поля. В настоящее время практически не осталось сомнений в тесной связи эффекта колоссального магнитосопротивления и явления фазового расслоения. Манганиты обладают достаточно богатой фазовой диаграммой, включающей в себя различные магнитные фазы, а также фазы с зарядовым и орбитальным упорядочением. В манганитах наблюдаются различные типы неоднородных состояний. При малом допировании для манганитов характерно возникновение т.н. магнитных поляронов (или ферронов) – ферромагнитных капель нанометровых размеров, находящихся в антиферромагнитной матрице. Существуют и другие типы фазового расслоения в манганитах. Так, при уровне допирования вблизи половинного заполнения могут возникать ферроны, находящиеся в зарядово- и орбитально-упорядоченной диэлектрической матрице. В манганитах также возможно возникновение страйповых структур. Несмотря на то, что в настоящее время

манганиты достаточно хорошо изучены, остается ряд нерешенных вопросов, касающихся механизмов возникновения фазового расслоения в этих материалах. Например, до сих пор не было как следует учтено влияние орбитальных степеней свободы на формирование неоднородных состояний.

Дополнительные возможности для фазового расслоения возникают в системах со спиновыми переходами, таких как допированные кобальтиты типа $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. Переходы между различными спиновыми состояниями становятся возможными, когда энергия расщепления d -уровня переходного металла в кристаллическом поле Δ сравнима с хундовской константой связи J_H . В дырочно-допированных кобальтитах ионы Co^{3+} и Co^{4+} могут находиться в низкоспиновом (LS), промежуточном (IS) и высокоспиновом (HS) состояниях. Конкуренция между этими состояниями обеспечивает наличие еще одной степени свободы при фазовом расслоении.

Другим классом систем, в которых возможно возникновение неоднородных состояний, являются системы со слабо неидеальным нестингом листов поверхности Ферми. Существование фрагментов поверхности Ферми, которые совпадают друг с другом при параллельном переносе на некоторый вектор (вектор нестинга), называется нестингом поверхности Ферми. Такое свойство поверхности Ферми приводит к неустойчивости ферми-жидкостного состояния и, как следствие, к возникновению сверхструктуры и параметра порядка в системе, такого как волна зарядовой или спиновой плотности. Важно подчеркнуть, что в реальных материалах нестинг чаще всего бывает неидеальным — фрагменты Ферми поверхности не полностью соответствуют друг другу. В случае идеального нестинга неустойчивость Ферми жидкости возникает при сколь угодно слабом межэлектронном взаимодействии. В противном случае параметр порядка в системе возникает при некотором критическом значении константы взаимодействия. Можно сказать, что нестинг поверхности Ферми увеличивает роль электрон-электронного взаимодействия в системе, что ставит материалы с нестингом в один ряд с сильно коррелированными электронными системами. В большинстве теоретических исследований предполагается однородность основного состояния систем с нестингом. В данном обзоре мы покажем, что в случае неидеального нестинга энергетически более выгодным может быть расслоение на фазы, характеризующиеся различной электронной плотностью и различными магнитными свойствами. Нестинг имеет место во множестве материалов. Это, например, хром и его сплавы, пниктиды железа, квазиодномерные соединения, различные модификации двухслойного графена.

Электронное фазовое расслоение проявляется, конечно, не только в указанных системах. Подробное и многостороннее описание фазового расслоения и соответствующих материалов можно найти в сравнительно давно вышедших книгах [1, 2] и обзорах [3–5], а современной состоянию данной проблемы посвящена недавно вышедшая обзорная статья [6]. В настоящей работе мы, не претендуя на всеобъемлющий анализ фазового расслоения, проиллюстрируем на наиболее характерных примерах (манганиты, кобальтиты, пниктиды) основные механизмы, отвечающие за это явление, фокусируясь в основном на магнитных характеристиках.

2. ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В СИЛЬНО КОРРЕЛИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМАХ

2.1. Фазовое расслоение в манганитах

Ярким примером сильно коррелированных электронных систем, в которых наблюдается явление электронного фазового расслоения, являются манганиты — соединения на основе оксида марганца [1, 3, 7]. Манганиты обладают достаточно богатой фазовой диаграммой, включающей в себя различные магнитные фазы, а также фазы с зарядовым и орбитальным упорядочением.

В литературе рассматриваются различные типы неоднородных состояний, характерных для этих соединений. Недопированные манганиты являются антиферромагнитными диэлектриками с орбитальным упорядочением. При малом допировании для манганитов характерно возникновение т.н. магнитных поляронов (ферронов) — ферромагнитных капель нанометровых размеров, находящихся в антиферромагнитной матрице [8–12]. Такой тип фазового расслоения был впервые предложен Нагаевым [8]. В работах [13–17] были подробно исследованы электронные и магнитные свойства магнитных поляронов. Теоретически механизм возникновения магнитных поляронов объясняется самолокализацией носителей заряда: электрон “вырывает” себе потенциальную яму, образуя ферромагнитную область в антиферромагнитном окружении, и локализуется в ней. Характерные размеры магнитных поляронов составляют несколько периодов решетки.

Существуют и другие типы фазового расслоения в манганитах. Так, в некоторых случаях наблюдаются ферромагнитные капли с размерами порядка $100\text{--}1000 \text{ \AA}$ [18, 19]. Как уже указывали во введении, при уровне допирования вблизи половинного заполнения могут возникать ферроны, находящиеся в зарядово- и орбитально упорядоченной диэлектрической матрице [20]. Взаимодействие спиновых, зарядовых и орбитальных степеней свободы может приводить также к фор-

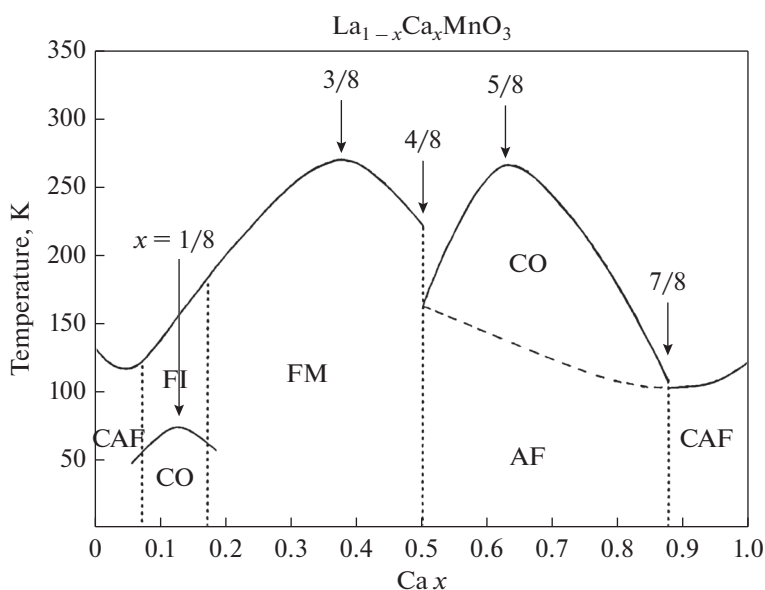


Рис. 1. Фазовая диаграмма манганита $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, построенная, исходя из данных измерений сопротивления и магнитной восприимчивости. Обозначения: FM – ферромагнитный металл, FI – ферромагнитный диэлектрик, AF – антиферромагнетик, CAF – скошенный антиферромагнетик, CO – зарядовое упорядочение. Фазы FI и CAF могут быть пространственно неоднородны и представлять собой смесь AF- и FM-фаз [3].

мированию страйповых структур [21–23]. В манганитах такие структуры приводят к сильным искажениям решетки [24] и могут экспериментально наблюдаться с помощью электронной дифракции или малоуглового нейтронного рассеяния.

В данном разделе мы рассмотрим теоретическую модель манганитов, учитывающую ян-теллеровскую природу магнитных ионов Mn^{3+} , приводящую к локализации носителей заряда и искажению решетки. Мы вводим этот эффект в модель двойного обмена. Заметим, что в манганитах эффект Яна–Теллера широко обсуждается в литературе [1, 25, 26], он является существенным для понимания их фазовой диаграммы (см. рис. 1). Мы построим фазовую диаграмму манганитов в плоскости допирование–температура ($x - T$) с учетом фазового расслоения, а также рассмотрим эффекты, связанные с приложением постоянного магнитного поля.

2.1.1. Модельный гамильтониан манганитов

Рассмотрим допированные манганиты, имеющие химическую формулу $(\text{Re}^{3+}\text{Mn}^{3+})_{1-x}(\text{A}^{2+}\text{Mn}^{4+})_x\text{O}_3$, где Re обозначает трехвалентный (редкоземельный) элемент, А – двухвалентный (щелочноземельный) элемент. Ионы марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} обладают $3d^4$ - и $3d^3$ -электронными конфигурациями, соответственно. Рассматриваемые соединения имеют кристаллическую структуру перовскита, в которой ионы марганца находятся в окружении кислородных октаэдров. В случае идеального

неискаженного октаэдра кристаллическое поле расщепляет пятикратно вырожденный $3d$ -уровень ионов марганца на трехкратно вырожденный t_{2g} -уровень (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) и на имеющий более высокую энергию двукратно вырожденный e_g -уровень ($d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2}$).

Ионы марганца характеризуются сильным внутриатомным (хундовским) обменным взаимодействием J_H , которое стремится выстроить спины d -электронов параллельно друг другу. В результате спины t_{2g} электронов формируют локальный спин $S = 3/2$. В случае идеального MnO_6 октаэдра ионы марганца Mn^{3+} имеют один электрон на двукратно вырожденном e_g -уровне. Согласно теореме Яна и Теллера такая конфигурация неустойчива, и вырождение e_g -уровня снимается путем искажения кислородного октаэдра. Ион Mn^{4+} не является ян-теллеровским ионом, и в нулевом приближении (без учета влияния со стороны соседних октаэдров) октаэдр Mn^{4+}O_6 остается неискаженным, а энергия e_g -уровня не меняется. В то же время искажение Mn^{3+}O_6 октаэдра приводит к понижению энергии e_g -электрона на величину ϵ_{JT} и его локализации. В то же время в допированных манганитах e_g -электрон может перескакивать с иона Mn^{3+} на ион Mn^{4+} , что приводит к выигрышу в кинетической энергии электрона. Следовательно, e_g -электрон может либо понизить свою энергию за счет искажений октаэдра (и при этом локализоваться), либо за счет

формирования энергетической зоны. Таким образом, в системе существует конкуренция между локализацией и делокализацией, и возможно существование двух типов e_g -электронов (зонных b и локальных l) [27–29]. Отметим также, что сильная хундовская константа связи J_H вынуждает делокализованный e_g -электрон двигаться только при параллельной ориентации локальных спинов ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Это и есть широко известный механизм двойного обмена, обуславливающий ферромагнитное взаимодействие локальных спинов [30, 31].

При выводе эффективного гамильтониана для манганитов мы стартуем со следующей модели, учитывающей все обсуждаемые свойства системы [32]:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= H_{el} + H_{AF} + H_{JT} + H_{el-el}; \\ H_{el} &= -\sum_{\langle nm \rangle} \sum_{ab\sigma} (t_{nm}^{ab} a_{na\sigma}^\dagger a_{n\sigma} + h.c.) - \\ &- J_H/2 \sum_n \sum_{a\sigma\sigma'} a_{na\sigma}^\dagger (\boldsymbol{\sigma} \mathbf{S}_n)_{\sigma\sigma'} a_{n\sigma\sigma'}; \\ H_{AF} &= J' \sum_{\langle nm \rangle} \mathbf{S}_n \mathbf{S}_m; \\ H_{JT} &= -g \sum_n \sum_{ab\sigma} |a_{na\sigma}^\dagger| Q_{2n}(\sigma^x)_{ab} + \\ &+ Q_{3n}(\sigma^z)_{ab} |a_{nb\sigma} + \frac{K}{2} \sum_n (Q_{2n}^2 + Q_{3n}^2); \\ H_{el-el} &= \frac{U_1}{2} \sum_{na\sigma} n_{na\sigma} n_{na\bar{\sigma}} + \frac{U_1}{2} \sum_{na\sigma\sigma'} n_{na\sigma} n_{n\bar{\sigma}\sigma'}. \end{aligned} \quad (1)$$

В этих выражениях $a_{na\sigma}^\dagger$ и $a_{na\sigma}$ – операторы рождения и уничтожения e_g -электронов на узле \mathbf{n} с орбитальным индексом a ($3z^2-r^2$ или x^2-y^2) и проекцией спина σ , $n_{na\sigma} = a_{na\sigma}^\dagger a_{na\sigma}$, \mathbf{S}_n – локальный спин t_{2g} -электронов на узле \mathbf{n} , который мы будем рассматривать как классический вектор. Далее, $\boldsymbol{\sigma}$ – матрицы Паули, Q_{2n} , Q_{3n} – нормальные моды тетрагональных искажений MnO_6 октаэдра, приводящих к расщеплению e_g -уровня. Член H_{el} в гамильтониане (1) включает в себя кинетическую энергию e_g -электронов, а также слагаемое, описывающее обменное (хундовское) взаимодействие между e_g - и t_{2g} -электронами. Слагаемое H_{AF} описывает антиферромагнитное сверхобменное взаимодействие ($J' > 0$) между локальными спинами. Слагаемое H_{JT} определяет взаимодействие между e_g -состояниями и колебательными модами MnO_6 октаэдров, где K – упругая константа, соответствующая Q_{2n} и Q_{3n} модам, g – константа электрон–решеточного взаимодействия. Наконец, последнее слагаемое в (1), H_{el-el} , описывает электрон–электронное взаимодействие e_g -электро-

нов, где черта над a или σ значит, соответственно, не a или не σ .

Далее мы рассмотрим предел $J_H \rightarrow \infty$. В этом случае спин e_g -электрона на узле \mathbf{n} всегда параллелен локальному спину \mathbf{S}_n , и в результате мы можем перейти от операторов $a_{na\sigma}$ к операторам c_{na} , описывающим e_g -электроны с проекцией спина $+1/2$ на направление \mathbf{S}_n . Такое преобразование приводит к преобразованию амплитуд перескока вида [33]: $t_{nm}^{ab} \rightarrow t_{nm}^{ab} \cos(v_{nm}/2)$, где $\cos v_{nm} = \mathbf{S}_n \mathbf{S}_m / S^2$.

Кроме того, мы будем считать, что $t_{nm}^{(l)} \rightarrow 0$ для “локализованных” e_g -электронов (l -электронов), которые создают максимальные искажения кислородных октаэдров, приводя к выигрышу в энергии $\epsilon_{JT}^{(0)} = -g^2/2K$, в то время как “зонные” e_g -электроны (b -электроны) имеют ненулевую амплитуду перескока, но создают значительно меньшие искажения кислородных октаэдров. Величина $\epsilon_{JT}^{(0)}$ получается путем минимизации гамильтониана H_{JT} по Q_{2n} и Q_{3n} при равном единиче числе e_g -электронов, приходящихся на один узел решетки. В результате эффективный гамильтониан модели можно записать в виде:

$$\begin{aligned} H_{eff} &= -t \sum_{\langle mn \rangle} b_n^\dagger b_n \sqrt{\frac{S^2 + \mathbf{S}_n \mathbf{S}_m}{2S^2}} - \epsilon_{JT} \sum_n n_{ln} + \\ &+ U \sum_n n_{ln} n_{bn} + J' \sum_{\langle mn \rangle} \mathbf{S}_n \mathbf{S}_m, \end{aligned} \quad (2)$$

где $n_{bn} = b_n^\dagger b_n$ и $n_{ln} = l_n^\dagger l_n$ – операторы числа b и l электронов на узле \mathbf{n} , b_n^\dagger , b_n и l_n^\dagger , l_n – соответствующие операторы рождения и уничтожения электронов. Первые три слагаемых в H_{eff} описывают, соответственно, кинетическую энергию b -электронов, выигрыш в энергии локализованных электронов с энергией $\epsilon_{JT} \sim -g^2/2K$, и, наконец, член, описывающий отталкивание b и l электронов на одном узле. Легко заметить, что эта часть эффективного гамильтониана соответствует модели Фаликова–Кимбалла [34]. Эта модель, сформулированная первоначально для соединений с тяжелыми фермионами, описывает взаимодействие между электронами в сравнительно широкой зоне проводимости и электронами, локализованными на некотором энергетическом уровне. Здесь, в отличие от стандартной модели Фаликова–Кимбалла, амплитуда перескока зонных электронов между узлами \mathbf{n} и \mathbf{m} зависит от взаимной ориентации локальных спинов в этих узлах. Последнее слагаемое в H_{eff} описывает сверхобменное (через ионы кислорода) антиферромагнитное взаимодействие локальных спинов. Характерные значения энер-

гетических параметров эффективной модели равны [1]:

$$U \sim 5 \text{ эВ}, t \sim 0.2 \text{ эВ}, \epsilon_{JT} \sim 0.2 \text{ эВ}, J' \sim 0.01 \text{ эВ}. \quad (3)$$

Таким образом, рассматриваемая эффективная модель манганитов представляет собой расширенную модель Фаликова–Кимбалла, в которой введены дополнительные степени свободы — локальные спины магнитных ионов. Известно, что модель Фаликова–Кимбалла неустойчива к расслоению на фазы в некоторой области параметров [35]. Уже одно это обстоятельство указывает на то, что рассматриваемая модель манганитов может быть неустойчива по отношению к фазовому расслоению. Мы покажем ниже, что это действительно так, причем безотносительно неустойчивости непосредственно самой модели Фаликова–Кимбалла.

В качестве исходных соединений мы будем рассматривать соединения типа ReMnO_3 . В таких манганитах электронная конфигурация ионов марганца соответствует одному e_g -электрону на узле. При замещении редкоземельного элемента Re щелочноземельным элементом A на e_g -уровне образуется дырка. Таким образом, связь между средним числом локализованных и зонных электронов с уровнем допирования x имеет вид: $n_b + n_l = 1 - x$. Надо отметить, что параметры эффективной модели (2), такие как t и ϵ_{JT} , могут зависеть, вообще говоря, от температуры, например, за счет уменьшения амплитуды перескока t с ростом температуры из-за эффекта поляронного сужения зоны [36, 37], который может быть достаточно сильным для манганитов.

При исследовании эффективного гамильтониана (2) мы воспользуемся приближением типа среднего поля, которое позволит расцепить магнитные (связанные с локальными спинами) и электронные степени свободы. Процедура расщепления выглядит следующим образом. В (2) величины $b_n^\dagger b_m$ и $\vartheta_{nm} \equiv \sqrt{(S^2 + \mathbf{S}_n \mathbf{S}_m) / 2S^2} = \sqrt{(1 + \mathbf{e}_n \mathbf{e}_m) / 2}$ могут быть записаны в виде:

$$\begin{aligned} b_n^\dagger b_m &= \langle b_n^\dagger b_m \rangle + \delta(b_n^\dagger b_m), \\ \vartheta_{nm} &= \langle \vartheta_{nm} \rangle + \delta\vartheta_{nm}, \end{aligned} \quad (4)$$

где угловые скобки означают усреднение по температуре, $\mathbf{S}_n = S\mathbf{e}_n$, \mathbf{e}_n — единичный вектор, описывающий направление локального спина на узле \mathbf{n} (напомним, что мы рассматриваем локальный спин $S = 3/2$ как классический вектор). Пренебрегая слабыми, пропорциональными $\delta(b_n^\dagger b_m) \delta\vartheta_{nm}$, мож-

но записать эффективный гамильтониан в виде суммы “электронной” и “магнитной” частей:

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}}^{\text{MF}} &= H_{\text{el}} + H_m - \mu(n_{ln} + n_{bn}), \\ H_{\text{el}} &= -\bar{t} \sum_{\langle mn \rangle} b_n^\dagger b_m - \epsilon_{JT} \sum_n n_{ln} + U \sum_n n_{ln} n_{bn}, \\ H_m &= \sum_{\langle mn \rangle} [\langle b_n^\dagger b_m \rangle (t\vartheta_{mn} - \bar{t}) - J' S^2 \mathbf{e}_n \mathbf{e}_m], \end{aligned} \quad (5)$$

где $\bar{t} = t(T) \sqrt{(1 + \mathbf{e}_n \mathbf{e}_m) / 2}$ — эффективный интеграл перескока, зависящий от температуры и угла между локальными спинами (температурная зависимость t определяется поляронным сужением зоны), μ — химический потенциал. Как видно из (5), электронная часть эффективного гамильтониана, H_{el} , представляет собой гамильтониан модели Фаликова–Кимбалла, в котором амплитуда перескока зонных электронов зависит от температуры и магнитной структуры, которую образуют локальные спины.

2.1.2. Однородные состояния (ферромагнитное состояние)

В ферромагнитном состоянии мы имеем $\langle \mathbf{e}_n \mathbf{e}_m \rangle \approx 1$ при температурах, много меньших температуры Кюри T_C . Рассмотрим сначала электронную часть эффективного гамильтониана. Взаимодействие зонных и локализованных электронов приводит к возникновению двух хаббардовских подзон b -электронов, разделенных щелью порядка U . Закон дисперсии подзон имеет вид:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon(\mathbf{k}) + U}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon(\mathbf{k}) + U}{2}\right)^2 + U\eta\epsilon(\mathbf{k})}.$$

В этом выражении $\epsilon(\mathbf{k})$ — затравочный спектр b -электронов, $\epsilon(\mathbf{k}) = \bar{w}\zeta(\mathbf{k})$,

$$\zeta(\mathbf{k}) = -(\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z) / 3,$$

где \bar{w} — полуширина зоны свободных электронов, которая зависит как от температуры, так и от магнитной структуры, образованной локальными спинами.

Поскольку допирование в рассматриваемых манганитах является дырочным, $n_b + n_l = 1 - x < 1$, то верхняя хаббардовская подзона всегда остается пустой. В этом случае мы можем перейти к пределу $U \rightarrow \infty$. Ширина нижней хаббардовской подзоны b -электронов равна $W = 2(1 - n_l)\bar{w}$, а ее заполнение равно $1 - n_l$. Зависимости n_b и n_l от уровня допирования x представлены на рис. 2.

При малом допировании b -электроны отсутствуют, $n_l = 1 - x$, а ширина нижней хаббардовской подзоны равна $W = 2x\bar{w}$. При критической концентрации допирования $x_1(T) = \epsilon_{JT} / \bar{w}(T)$, когда дно нижней хаббардовской подзоны достига-

ет уровня $-\epsilon_{JT}$, в системе начинают появляться зонные электроны, которые сосуществуют с локализованными, вплоть до второй критической концентрации $x_2(T)$, при которой $n_l = 0$. Поскольку \bar{w} уменьшается с температурой как за счет разрушения ферромагнитного порядка, так и за счет поляронного сужения зоны, то обе критические концентрации, x_1 и x_2 , изменяются с ростом температуры (обе увеличиваются). Отметим, что возникновение ферромагнитного порядка возможно только при $x > x_1$, когда в системе имеются b -электроны.

Рассмотрим теперь магнитную часть гамильтониана (5). Мы будем исследовать H_m в приближении среднего поля. Следуя стандартной процедуре вывода среднеполевого гамильтониана [38], мы заменяем единичный вектор $\mathbf{e}_m = \{\sin\theta_m \cos\phi_m, \sin\theta_m \sin\phi_m, \cos\theta_m\}$ в выражении для H_m на его среднее значение $\{0, 0, \sigma\}$, где $\sigma = \langle \cos\theta_m \rangle$ – среднее значение локального спина, рассчитанное в единицах $S = 3/2$. В результате H_m разбивается на сумму независимых одноузельных гамильтонианов, $H_m = \sum \mathbf{n} H_{m0}(\cos\theta_n)$, где

$$H_{m0} = -B(\bar{w}, n_l, \mu) \times \left(w(T) \sqrt{(1 + \sigma \cos \theta)/2 - \bar{w}} + J \sigma \cos \theta, \right) \quad (6)$$

$w(T) = zI(T)$, $J = zJ^*S^2$ ($z = 6$ – число ближайших соседей для кубической решетки), а функция B ответственна за взаимосвязь с электронной частью гамильтониана. Первое слагаемое в правой части этого выражения, имеющее минимум при $\theta = 0$, описывает ферромагнитное взаимодействие локальных спинов за счет механизма двойного обмена. Второе слагаемое описывает антиферромагнитное сверхобменное взаимодействие. Равновесное значение σ при конечной температуре определяется из соответствующего условия самосогласования. Кроме того, необходимо учесть условие самосогласования для величины \bar{w} , которая зависит от среднего $\cos\theta$. Соответствующий анализ позволяет выявить особенности магнитных фазовых переходов в рассматриваемой системе.

Отметим, что переход из ферромагнитного (FM) в парамагнитное (PM) состояние не означает, что в системе исчезают b -электроны. Как обсуждалось ранее, $n_b \neq 0$ при $x > x_1(T)$, и значение x_1 увеличивается с ростом температуры. При определенной температуре T^* , $x_1(T)$ достигает уровня допирования x . Ясно, что $T^* > T_C$, поскольку ферромагнитное состояние может существовать только при $n_b \neq 0$. Таким образом, в нашей модели в дополнении к магнитному фазовому переходу должен существовать еще переход, при котором в системе исчезают зонные электроны. Температура T^* такого перехода определяется из условия $x_1(T^*) = x$.

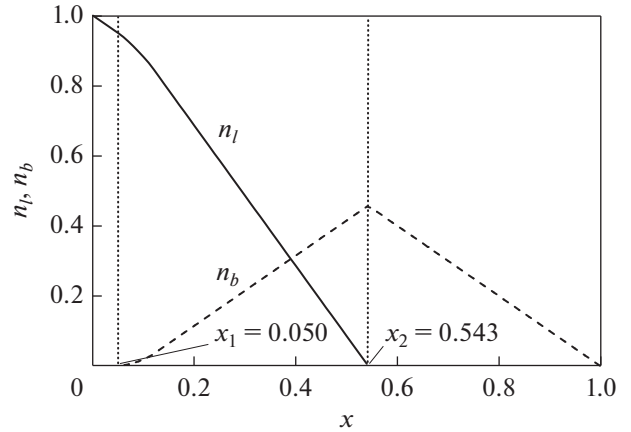


Рис. 2. Зависимость n_l (сплошная кривая) и n_b (пунктирная кривая) от уровня допирования x , рассчитанная при $\epsilon_{JT}/\bar{w} = 0.05$, $T = 0$ [32].

2.1.3. Однородные состояния (антиферромагнитное и подкошенное состояния)

Рассматриваемая модель допускает другие типы однородных состояний, конкурирующих с ферро- и парамагнетизмом, а именно антиферромагнитное, и т.н. скошенное состояние (или скошенное антиферромагнитное (SAF) состояние, см. рис. 1). В скошенной фазе так же, как и в антиферромагнитной, имеются две магнитные подрешетки, угол ν между направлениями магнитных моментов которых (угол подкоса) отличен как от 0 (ферромагнитная фаза), так и от π (антиферромагнитная фаза). Скошенная фаза может возникать благодаря конкуренции между ферромагнитным взаимодействием локальных спинов, возникающим за счет двойного обмена, и их антиферромагнитным сверхобменным взаимодействием. Впервые подкошенная фаза в манганитах была рассмотрена, по-видимому, Де Женом [33], а впоследствии более подробно проанализирована Нагаевым [39]. Мы рассмотрим антиферромагнитное и подкошенные состояния G -типа, когда каждый узел в одной магнитной подрешетке имеет ближайшими соседями узлы, принадлежащие другой подрешетке.

Угол подкоса ν определяется как $\cos\nu = \langle \mathbf{e}_0 \mathbf{e}_\Delta \rangle$. В приближении среднего поля это среднее равно $\langle \mathbf{e}_0 \mathbf{e}_\Delta \rangle = \langle \mathbf{e}_0 \rangle \langle \mathbf{e}_\Delta \rangle$, где Δ – номера ближайших соседей заданного узла $\mathbf{0}$. Таким образом, для скошенной фазы мы также можем ввести параметр σ , который связан с углом подкоса как $\sigma^2 = \cos\nu$ если $\nu < \pi/2$ или $\sigma^2 = -\cos\nu$, если $\nu > \pi/2$. В этой ситуации рассмотрение проводится практически так же, как и для ферромагнитной фазы. Отметим однако, что в скошенной фазе $\sigma < 1$ даже при $T = 0$.

Так же, как и ферромагнитное состояние, подкошенное состояние существует только при на-

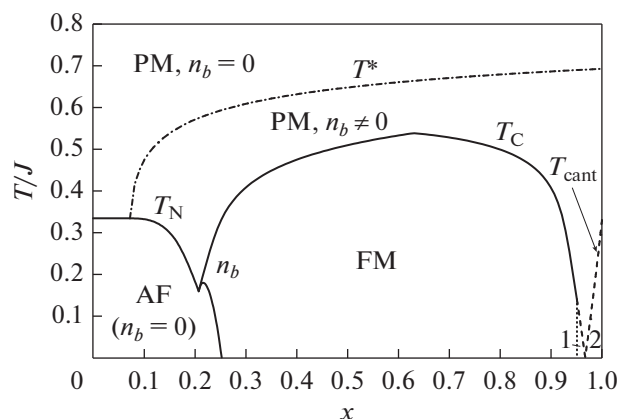


Рис. 3. Фазовая диаграмма модели (5) без учета возможности возникновения фазового расслоения. Области 1 и 2 соответствуют подкошенным состояниям с $\cos \nu > 0$ и $\cos \nu < 0$, соответственно; $\epsilon_{JT}/w_0 = 0.05$, $J/w_0 = 0.01$ ($w_0 \equiv zt$ ($T = 0$)) [40].

личии в системе b -электронов. При уровне допирования $x < x_1(T)$ мы имеем $n_b = 0$, и система находится в антиферромагнитном (AF) состоянии. При этом если $x < x_1(0)$, то $n_b = 0$ при любой температуре. В этом случае температура Нееля не зависит от x . При большем допировании может возникать переход из антиферромагнитного в парамагнитное состояние с $n_b \neq 0$, и температура Нееля T_N в этом случае определяется путем сравнения свободных энергий антиферромагнитного и парамагнитного состояний. Переход в парамагнитную фазу в этом случае является переходом первого рода. В области допирования, соответствующего этому сценарию, антиферромагнитное состояние оказывается энергетически более выгодным, чем подкошенное. При больших x существует область допирования, в которой реализуется температурный переход первого рода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. При еще большем допировании более выгодной становится ферромагнитная фаза. При этом фазовая диаграмма модели имеет тройную AF–FM–PM точку при $x = x_3$. Таким образом, в нашей модели подкошенная фаза не реализуется при $x < 0.5$. Подкошенное состояние может реализовываться вблизи $x = 1$, при $x_4 < x < 1$, где отсутствуют локализованные электроны, но число b -электронов недостаточно, чтобы стабилизировать ферромагнитное состояние.

Фазовая диаграмма модели в плоскости x – T представлена на рис. 3. Она более или менее адекватно воспроизводит экспериментальную фазовую диаграмму манганитов (AF- и FM-фазы при $x < 0.5$, скошенную антиферромагнитную фазу при $1 - x \ll 1$), представленную на рис. 1, за исключением области $0.5 < x < x_4$, где теоретиче-

ская модель предсказывает ферромагнитную металлическую фазу, в то время как в этой области экспериментально наблюдается антиферромагнитная диэлектрическая фаза. Это, по-видимому, связано с тем, что при больших x необходимо более аккуратно учитывать орбитальные степени свободы. Кроме того, в рассматриваемой модели никак не учитывается дальнедействующее кулоновское отталкивание электронов, которое может приводить к зарядовому упорядочению, наблюдаемому в этой области допирования (см. рис. 1).

2.1.4. Особенности фазового расслоения в манганитах

До сих пор мы рассматривали только однородные состояния системы, однако, как обсуждали выше, есть указания на то, что рассматриваемая модель может быть неустойчива к фазовому расслоению. Мы будем исследовать возможность возникновения фазового расслоения в рассматриваемой модели манганитов путем анализа зависимости свободной энергии однородного состояния от допирования. В рассматриваемой модели возможны различные типы фазового расслоения: расслоение на антиферромагнитную (AF) и ферромагнитную (FM) фазы или на парамагнитную (PM) и ферромагнитную (FM) фазы, каждая из фаз характеризуется своим числом носителей заряда. Возможно также и расслоение на две PM-фазы с различным числом носителей.

Мы сфокусируемся на области допирования $x < 0.5$, где фазовая диаграмма модели качественно соответствует наблюдаемой, и поэтому не будем анализировать устойчивость скошенной фазы при x , близким к единице.

На рис. 4 показаны зависимости свободной энергии наиболее выгодного однородного состояния, $F_{\text{hom}} = \min(F_{\text{fm}}, F_{\text{af}}, F_{\text{pm}}, F_{\text{cant}})$, от допирования, рассчитанные при нескольких различных температурах. Кривые $F_{\text{hom}}(x)$ имеют два минимума, один при $x = 0$, а второй вблизи $x = x_2(T)$. При $T = 0$ кривая имеет излом (который сглаживается при конечной температуре) в точке перехода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. Кривая $F_{\text{fm}}(x)$ имеет отрицательную кривизну от точки излома до $x \approx x_2(T)$, что указывает на неустойчивость ферромагнитного состояния в этой области. Однако это обстоятельство не столь важно в рассматриваемом случае. Более важным является наличие излома на кривой $F_{\text{hom}}(x)$: благодаря ему фазовое расслоение существует в области $0 < x \leq x_2$, система расслаивается на антиферромагнитную (или парамагнитную при $T > T_N$) диэлектрическую фазу с $n_b = 0$ и концентраций электронов $x_A = 0$ и ферромагнитную (или парамагнитную) металлическую фазу с $n_l \approx 0$ и

концентрацией электронов $x_B \approx x_2(T)$. Концентрация x_2 находится из построения Максвелла [41].

Обозначим объемную долю металлической фазы через p . Тогда в силу закона сохранения заряда величина p находится из соотношения $px_B + (1-p)x_A = x$. Свободная энергия фазово-расслоенного (PS) состояния при этом равна $F_{PS} = pF_{\text{hom}}(x_B) + (1-p)F_{\text{hom}}(x_A)$.

Отметим, что свободная энергия F_{PS} и область концентраций, в которой существует фазовое расслоение, были получены в приближении полностью вырожденной электронной компоненты системы. Учет температурных поправок приводит к уменьшению области фазовой диаграммы, в которой существует фазовое расслоение.

Однако более важным фактором, влияющим на фазовое расслоение, является то обстоятельство, что концентрация электронов в фазах А и В различна. Поэтому при расчете энергии неоднородного состояния необходимо включить в модель дальнедействующее кулоновское отталкивание электронов, которое существенно уменьшает область существования неоднородного состояния, и может даже сделать его невыгодным при любых концентрациях допирования (подробнее см. в [32]).

Здесь мы приведем окончательный результат для фазовой диаграммы модели, рассчитанной с учетом влияния дальнедействующего кулоновского отталкивания на фазовое расслоение. Она представлена на рис. 5. Фазовое расслоение существует в области концентраций $0 \leq x \leq 0.5$, а по температуре область фазового расслоения ограничена кривой $T_{PS}(x)$, которая оказывается порядка температуры Кюри ферромагнитной фазы. Поскольку концентрации x_A и x_B практически не зависят от уровня допирования, то температуры магнитных фазовых переходов в каждой из фаз тоже почти не зависят от x . Температура Нееля антиферромагнитной компоненты неоднородного состояния можно считать равной $T_N^0 = J/3$, в то время как температура Кюри ферромагнитной компоненты примерно соответствует максимальной температуре Кюри однородного ферромагнитного состояния (см. горизонтальные штриховые линии на рис. 5).

Рассмотрим теперь переход по температуре из неоднородного в однородное состояние. Поскольку $x_A \approx 0$, $x_B \approx x_2(T)$, то объемная доля металлической фазы p равна $p(T) \approx x/x_2(T)$. В зависимости от соотношений между температурами T_{PS} , T_C , T_N и T^* , система может переходить из фазово-расслоенного в однородное FM ($p = 1$), AF ($p = 0$) или PM ($s_{n_b} \neq 0$ или $n_b = 0$) состояние. Во всех случаях равновесное число зонных электронов n_b

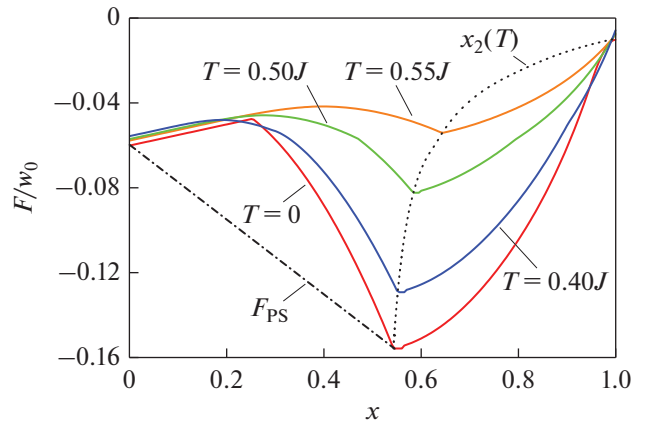


Рис. 4. Зависимости свободной энергии однородного состояния $F_{\text{hom}} = \min(F_{\text{fm}}, F_{\text{af}}, F_{\text{pm}}, F_{\text{cant}})$ от уровня допирования, рассчитанные при различных температурах. Штрих-пунктирная линия – свободная энергия фазово-расслоенного состояния при $T = 0$. Пунктирная кривая соединяет точки $x_2(T)$. Параметры модели: $\epsilon_{JT}/w_0 = 0.05$, $J/w_0 = 0.01$ [40].

претерпевает скачок при переходе в однородное состояние.

2.1.5. Влияние магнитного поля

В связи с тем, что манганиты характеризуются эффектом колоссального магнитосопротивления, представляется чрезвычайно интересным рассмотреть вопрос о влиянии магнитного поля на свойства системы. Мы не будем исследовать здесь транспортные характеристики, а ограничимся лишь рассмотрением изменения термодинамических величин при приложении магнитного поля. Однако уже этого достаточно, чтобы сделать качественные выводы о поведении проводимости системы в магнитном поле. Отметим также, что транспортные свойства (проводимость, магнитосопротивление, $1/f$ шум) в фазово-расслоенных манганитах были подробно исследованы в работах [42–44].

При рассмотрении влияния магнитного поля \mathbf{H} мы будем учитывать только взаимодействие поля с локальными спинами, пренебрегая как парамагнитным, так и диамагнитными слагаемыми в электронном гамильтониане H_{el} , появляющимися в ненулевом \mathbf{H} . Это соответствует пределу большого локального спина $S \gg 1$. Таким образом, в ненулевом магнитном поле мы добавляем только одно слагаемое в полный гамильтониан модели (6), равное $-\mu_B g \Sigma_n \mathbf{S}_n \mathbf{H}$, где μ_B – магнетон Бора, g – фактор Ланде, который, вообще говоря, может сильно отличаться от двойки. В результате модифицируется только магнитная часть гамильтониана (5), где под знаком суммы появляется дополнительное слагаемое $\mathbf{e}_n \mathbf{h}$ ($\mathbf{h} = \mu_B g \mathbf{S} \mathbf{H}$).

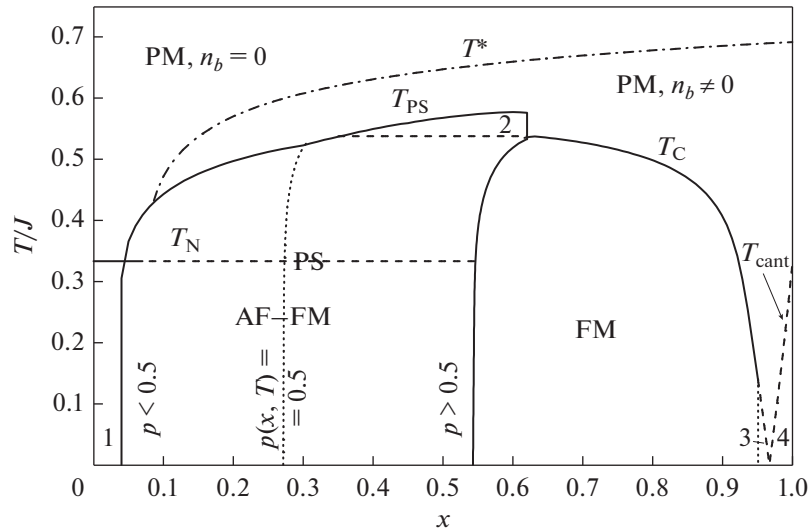


Рис. 5. Фазовая диаграмма модели с учетом фазового расслоения, рассчитанная при $\epsilon_{JT}/w_0 = 0.05$, $J/w_0 = 0.01$. Параметр, характеризующий дальнедействующее кулоновское отталкивание электронов равен $u/w_0 = 0.5$. Область фазового расслоения (PS) ограничена жирной сплошной кривой. Числа означают следующие фазы: 1 – однородная AF фаза; 2 – фазовое расслоение на две PM фазы с $n_b \neq 0$ и $n_b = 0$; 3 и 4 – однородные скошенные фазы [40].

В ферромагнитном состоянии, в приближении среднего поля, среднее значение $\sigma = \langle S_0^z \rangle / S$ находится путем решения системы уравнений согласования с видоизмененным гамильтонианом. При $T < T_C$ поправка к свободной энергии в присутствии магнитного поля $\delta F \sim -h$, в то время как в парамагнитной фазе $\delta F \sim -h^2/T_C$. В антиферромагнитной и скошенной фазах результат зависит от взаимной ориентации магнитного поля \mathbf{H} и вектора антиферромагнетизма $\mathbf{l} = (\langle \mathbf{e}_0 \rangle - \langle \mathbf{e}_\Delta \rangle) / 2$. Минимум свободной энергии (мы полностью пренебрегаем здесь магнитной анизотропией) достигается, когда $\mathbf{h} \perp \mathbf{l}$. Поэтому мы рассмотрим именно такую конфигурацию. Пусть вектор \mathbf{l} направлен вдоль оси z , а магнитное поле направлено вдоль оси x . Тогда направления векторов локальных спинов в двух магнитных подрешетках равны $\langle \mathbf{e}_0 \rangle = \{\sigma, 0, l\}$ и $\langle \mathbf{e}_\Delta \rangle = \{\sigma, 0, -l\}$.

В полях $h/J \ll 1$ соответствующая система уравнений самосогласования может решаться по теории возмущений по магнитному полю. При этом поправка к свободной энергии в антиферромагнитном состоянии $\delta F \sim -h^2/T_N$ при температурах как выше, так и ниже T_N , что связано с отсутствием спонтанной намагниченности при $H = 0$. В то же время в ферромагнитном состоянии мы имеем $\delta F \sim -h$ при $T < T_C$. Таким образом, внешнее магнитное поле делает более выгодным ферромагнитное состояние. В частности, оно приводит к уменьшению температуры перехода из AF- в FM-фазу, который существует в некоторой области допирования (см. рис. 3). Магнитное поле приво-

дит также к увеличению эффективного обменного интеграла и увеличению числа b -электронов при заданной температуре. Кроме того, магнитное поле изменяет температуру перехода из неоднородного в однородное состояние, при этом разница $\Delta T_{PS} = T_{PS}(H) - T_{PS}(0) \sim h$.

Как отмечали ранее, число зонных электронов n_b меняется существенно при переходе из неоднородного в однородное состояние. Соответственно, сдвиг температуры T_{PS} в магнитном поле приводит к существенному изменению числа b -электронов при заданной температуре вблизи T_{PS} . Температурная зависимость изменения относительной концентрации $[n_b(H) - n_b(0)] / n_b(0)$ показана на рис. 6. Мы видим, что магнитное поле приводит к возникновению узкого пика относительной концентрации при температурах вблизи перехода в однородное состояние. Поскольку число зонных электронов определяет проводимость системы, то существование такого пика может быть связано с эффектом колоссального магнитосопротивления, наблюдаемого в манганитах.

2.1.6. Заключительные замечания к разделу о манганитах

Таким образом, в этом разделе мы описали эффективную электронную модель манганитов и исследовали ее свойства. Модель предполагает конкуренцию между локализацией электронов за счет ян-теллеровских искажений решетки и делокализацией. Гамильтониан модели учитывает основную специфику манганитов: сильное элек-

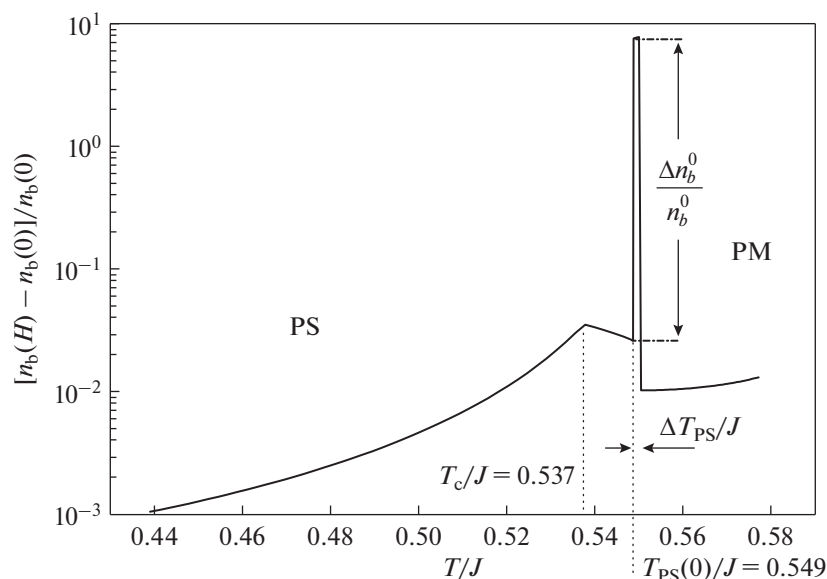


Рис. 6. Температурная зависимость $[n_b(H) - n_b(0)]/n_b(0)$, рассчитанная при $h/J = 0.2$, $x = 0.3$, $\epsilon_{IT}/w_0 = 0.05$, $J/w_0 = 0.01$. Резкий скачок относительного числа b -электронов существует при переходе из фазово-расслоенного (PS) в однородное парамагнитное (PM) состояние [40].

трон–решеточное и электрон–электронное взаимодействия, включая сильную хундовскую связь d -электронов марганца, а также сверхобменное взаимодействие локальных спинов. Такой подход, в частности, позволяет объяснить несоответствие между числом зонных электронов n_b и уровнем допирования [27–29, 32].

Мы показали, что наша модель предсказывает существование фазового расслоения в широкой области температур и допирования. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными о фазовом расслоении в манганитах. Так, в области малых концентраций допирования эксперименты [45, 46] по упругому и неупругому рассеянию нейтронов в манганитах показали наличие небольших ферромагнитных капель в антиферромагнитной матрице. Эксперименты по ядерному магнитному резонансу (ЯМР) также свидетельствуют в пользу этой картины: авторы работы [47] наблюдали в манганитах два резонансных пика, один из которых соответствовал ферромагнитной, а другой – антиферромагнитной фазе; следов наличия подкошенного состояния обнаружено не было. О наличии ферромагнитных металлических капель свидетельствуют также эксперименты [48] по малоугловому нейтронному рассеянию.

Имеются также четкие экспериментальные указания, что фазовое расслоение характерно не только для магнитоупорядоченных фаз, но существует и в парамагнитной области [49, 50]. В области оптимальных концентраций ($x \sim 0.3$) в систе-

ме $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ авторы работы [51] с помощью сканирующей туннельной микроскопии наблюдали маленькие ферромагнитные металлические кластеры в парамагнитной матрице выше температуры Кюри.

Обработка экспериментальных данных по проводимости, магнитосопротивлению и магнитной восприимчивости различных манганитов в парамагнитной фазе [52–55] с помощью модели, в которой электронный транспорт осуществляется путем туннелирования электронов между металлическими каплями с сильными ферромагнитными корреляциями [43], показывает хорошее согласие между теорией и экспериментом.

Здесь мы не рассматриваем геометрию (капли, страйпы и пр.) и характерные размеры неоднородностей. Это будет сделано в разд. 4. Отметим только, что геометрия фазово-расслоенного состояния может существенно влиять на транспортные свойства системы. Так, в случае капельной структуры неоднородностей (ферроны в диэлектрической матрице), изменение концентрации ферромагнитной металлической фазы за счет допирования или приложения магнитного поля приводит к перколяционному переходу металл–диэлектрик, что, по-видимому, имеет непосредственное отношение к явлению колоссального магнитосопротивления.

Отметим, что рассмотренная здесь модель слишком грубо учитывает орбитальные степени свободы манганитов. Это оставляет за рамками рассмотрения такое существенное свойство манганитов, как

орбитальное упорядочение, существующее при малых концентрациях допирования, а также вблизи половинного заполнения. Возможность фазового расслоения при орбитальном упорядочении (“орбитальные” ферроны), подробно рассматривали в работах [56, 57].

2.2. Кобальтиты. Эффективный гамильтониан для систем со спиновыми переходами

Среди оксидов переходных металлов существуют соединения, содержащие ионы кобальта или железа, в которых возможно изменение спинового состояния иона при изменении температуры, давления или допирования. Как уже указывали выше, в октаэдрическом окружении кристаллическое поле расщепляет пятикратно вырожденный d -уровень переходного металла на трехкратно вырожденный t_{2g} -уровень (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) и двукратно вырожденный e_g -уровень ($d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2}$).

Переходы с изменением спинового состояния становятся возможными, когда энергия расщепления d -уровня в кристаллическом поле Δ сравнима с хундовской константой связи J_H . Примерами таких систем являются соединения, содержащие ионы Co^{3+} (типичный представитель – $LaCoO_3$ [58–61], см. также обзор [62]), которые могут находиться в низкоспиновом (LS) состоянии со спином $S = 0$ (t_{2g}^6), промежуточном состоянии (IS) со спином $S = 1$ ($t_{2g}^5 e_g^1$), и высокоспиновом (HS) состоянии ($t_{2g}^4 e_g^2$) с $S = 2$. Близость энергий этих состояний и может приводить к переходам при изменении температуры, давления или при допировании. Кроме того, существует возможность упорядочения ионов с различным полным спином [63, 64], наподобие орбитального или спинового упорядочения. Таким образом, в системах со спиновыми переходами в дополнение к зарядовым, орбитальным и спиновым (связанными с проекцией спина) степеням свободы добавляется еще одна, связанная с величиной спина иона переходного металла. Взаимодействие этой последней степени свободы с остальными в принципе может приводить к возникновению неоднородных состояний, аналогично тому, как это происходит в других сильно коррелированных системах, например, манганитах, рассмотренных в предыдущем разделе.

Как уже упоминали выше, спиновые переходы, наблюдаемые в соединениях, содержащих ионы Co^{3+} и Fe^{2+} , могут возникать при изменении температуры или давления, а также при допировании. Мы сфокусируемся на последнем случае, в котором необходимо учитывать конкуренцию между одноузельными эффектами и кинетической энергией носителей заряда, возникающих при допиро-

вании. Мы рассмотрим возможность возникновения неоднородных состояний в кобальтитах в рамках модели, во многих отношениях сходной с той, что рассматривали в предыдущем разделе.

Одним из основных параметров модели является отношение расщепления d -уровня в кристаллическом поле Δ к хундовской константе связи J_H . Мы построим фазовые диаграммы модели в плоскости Δ/J_H – x при различных значениях других параметров модели.

Прежде чем приступить к описанию предлагаемой электронной модели систем со спиновыми переходами и исследованию ее свойств, мы хотели бы качественно обсудить, почему, на наш взгляд, естественно ожидать возникновения фазового расслоения в таких системах. На поведение систем со спиновыми переходами существенное влияние оказывает т.н. эффект спиновой блокады [65]. Поясним здесь суть этого явления на примере материалов с ионами кобальта Co^{3+} , находящимися в низкоспиновом состоянии, $S = 0$. При электронном допировании таких систем ионы кобальта Co^{2+} оказываются в высокоспиновом состоянии, $S = 3/2$. В этом случае когерентный электронный транспорт оказывается невозможным (или сильно подавленным), поскольку невозможно произвести обмен между состояниями Co^{3+} с $S = 0$ и Co^{2+} с $S = 3/2$ посредством перемещения одного электрона. Движение электрона в этом случае приводит к появлению шлейфа “неправильных” ионов Co^{3+} , находящихся в промежуточном спиновом состоянии с $S = 1$, что в конечном счете приводит к локализации электрона, подобно тому, как это происходит в модели Хаббарда [66]. Эту ситуацию можно “исправить” путем изменения спиновых состояний ионов Co^{3+} вблизи рассматриваемого электрона. В результате электрон оказывается запертым в небольшой области из “неправильных” ионов Co^{3+} . Это, очевидно, является аналогом магнитных полюсов, неоднородных состояний, обсуждаемых в начале предыдущего раздела.

2.2.1. Спиновые состояния ионов кобальта

Рассмотрим системы со спиновыми переходами на примере дырочно допированных кобальтитов, которые имеют структуру перовскита (например, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$). В этом случае мы имеем два вида ионов кобальта в системе, Co^{3+} и Co^{4+} . Каждый ион кобальта находится в окружении кислородных октаэдров, что приводит к расщеплению d -уровня иона кобальта на t_{2g} и e_g уровни. Обозначим в данном разделе энергию расщепления этих уровней как Δ . Перечислим сначала интересные нас спиновые состояния ионов Co^{3+} и Co^{4+} в октаэдрическом окружении, их электронные конфигурации и энергии. Ион Co^{3+} мо-

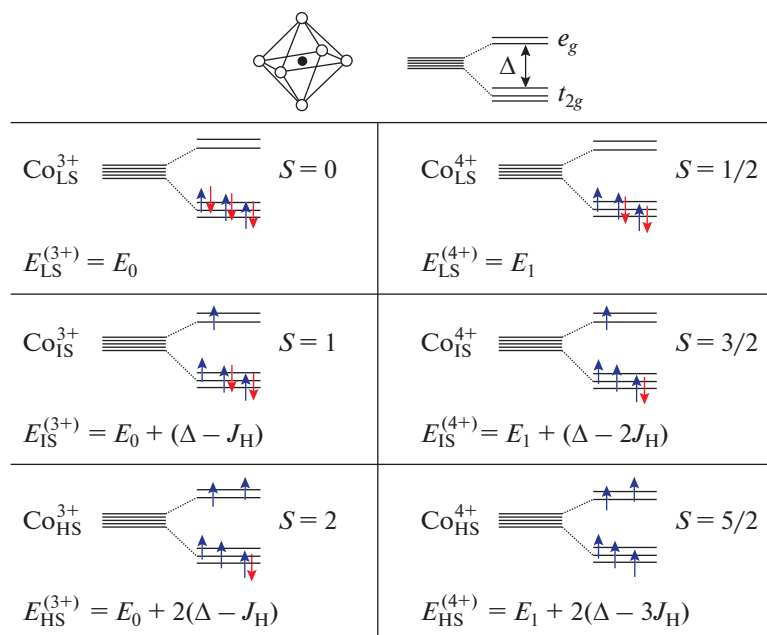


Рис. 7. Электронные конфигурации и энергии ионов Co^{3+} и Co^{4+} в октаэдрическом окружении [67].

жет находиться в низкоспиновом (LS) состоянии с $S = 0$ и электронной конфигурацией $t_{2g}^6 e_g^0$, промежуточном состоянии (IS) $t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$, и высокоспиновом состоянии (HS) с электронной конфигурацией $t_{2g}^4 e_g^2$ и спином $S = 2$. Энергии этих состояний равны, соответственно, $E_{\text{LS}}^{(3+)} = E_0$, $E_{\text{IS}}^{(3+)} = E_0 + \Delta - J_{\text{H}}$ и $E_{\text{HS}}^{(3+)} = E_0 + 2\Delta - 4J_{\text{H}}$, где J_{H} — хундовская константа связи. Ион кобальта Co^{4+} также может находиться в низкоспиновом ($t_{2g}^5 e_g^0$, $S = 1/2$), промежуточном ($t_{2g}^4 e_g^1$, $S = 3/2$) и высокоспиновом ($t_{2g}^3 e_g^2$, $S = 5/2$) состояниях, которые отличаются от соответствующих состояний Co^{3+} удалением одного электрона с t_{2g} уровня. Энергии этих состояний равны $E_{\text{LS}}^{(4+)} = E_1$, $E_{\text{IS}}^{(4+)} = E_1 + \Delta - 2J_{\text{H}}$ и $E_{\text{HS}}^{(4+)} = E_1 + 2\Delta - 6J_{\text{H}}$. Здесь мы ввели E_0 и E_1 как некие реперные значения энергий ионов Co^{3+} и Co^{4+} , соответственно. Хотя эти величины могут значительно отличаться друг от друга, мы покажем ниже, что результат практически не зависит от значений E_0 и E_1 . Для большей ясности все перечисленные состояния ионов кобальта и их характеристики сведены на рис. 7.

Каким будет основное состояние ионов Co^{3+} и Co^{4+} , зависит от соотношения между Δ и J_{H} . Можно легко показать, что если $\Delta > 3J_{\text{H}}$, то низкоспиновое состояние имеет наименьшую энергию как для Co^{3+} , так и для Co^{4+} .

В случае, когда $2J_{\text{H}} < \Delta < 3J_{\text{H}}$, иону Co^{3+} по-прежнему выгодно находиться в низкоспиновом состоянии, в то время как иону Co^{4+} становится выгодно иметь высокоспиновую конфигурацию. Наконец, при $\Delta < 2J_{\text{H}}$, высокоспиновое состояние является основным состоянием для обоих ионов. Таким образом, мы видим, что в случае изолированных ионов промежуточное состояние никогда не реализуется.

Ситуация становится более сложной, когда мы учтем возможность перескока электронов между ионами кобальта. Заметим, во-первых, что так же, как и в случае с манганитами, интегралы перескока t_{2g} -электронов значительно меньше таковых для e_g -электронов. Поэтому в дальнейшем мы ими пренебрежем и будем рассматривать только перескоки e_g -электронов. Во-вторых, мы будем рассматривать только одноэлектронные процессы переноса заряда от Co^{3+} и Co^{4+} , т.е. такие процессы, при которых спин ионов кобальта при перескоке электрона меняется на $1/2$. Вероятность остальных процессов будет сильно подавлена: это и есть обуславливающий выше эффект спиновой блокады.

В результате в допированных кобальтидах остаются только два наиболее вероятных процесса переноса заряда: (i) переходы между IS Co^{3+} и LS Co^{4+} , а также (ii) переходы между HS Co^{3+} и IS Co^{4+} (см. рис. 7).

Следовательно, для того чтобы получить выигрыш в кинетической энергии электронов, необходимо, чтобы в системе имелись ионы кобальта в промежуточном (IS) спиновом состоянии. Такая ситуация может возникнуть, когда изолированные ионы Co^{4+} находятся в LS-состоянии, или

когда изолированные ионы Co^{3+} находятся HS-состоянии. В первом случае, реализуемом при $\Delta > 3J_H$, часть LS- Co^{3+} может перейти в IS-состояние. Во втором случае, соответствующем $\Delta < 2J_H$, часть HS- Co^{4+} переходит в IS-состояние. Когда $2J_H < \Delta < 3J_H$, электронный транспорт возможен лишь, если часть из обоих типов ионов, Co^{3+} и Co^{4+} , будет переведена из основного (для изолированных ионов) в возбужденные состояния. Такого типа двойные возбуждения представляются маловероятными. Ниже мы рассмотрим сначала наиболее реалистичный (для соединений типа $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$) случай $\Delta > 3J_H$.

Сконструируем эффективный электронный гамильтониан системы, учитывающий ее основные свойства, описанные выше, и проанализируем его основное состояние с учетом возможности фазового расслоения. Затем, аналогично, рассмотрим случай $\Delta < 2J_H$. После этого мы построим фазовую диаграмму предложенной модели в плоскости $x - \Delta/J_H$ и обсудим ее соответствие эксперименту. Надо заметить, что если уровень допирования x определяется процентным замещением редкоземельного элемента R в соединениях RCoO_3 щелочноземельным элементом A, то величина Δ контролируется радиусом r_R редкоземельного иона; чем больше r_R , тем меньше Δ , и наоборот.

2.2.2. Эффективный гамильтониан в случае низкоспинового основного состояния изолированных ионов

Мы рассматриваем системы с кристаллической структурой перовскита, в которой ионы кобальта образуют простую кубическую решетку. Относительное число ионов Co^{4+} и Co^{3+} равно, соответственно, x и $1 - x$, где x – уровень допирования. Здесь мы считаем, что основное состояние изолированных ионов является низкоспиновым ($\Delta > 3J_H$); это является типичной ситуацией для дырочно-допированных кобальтитов типа $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ для $\text{R}=\text{La}$ или ионов с меньшим ионным радиусом r_R [79]. Мы можем получить выигрыш в кинетической энергии электронов, если часть ионов Co^{3+} перевести в промежуточное спиновое состояние. При этом, однако, мы будем терять в одноузельной энергии, которая в пересчете на один такой ион равна: $E_{\text{IS}}^{(3+)} - E_{\text{LS}}^{(3+)} = \Delta - J_H$.

Сконструируем теперь эффективный гамильтониан системы. Для этого выберем LS-состояние иона Co^{3+} , $|\text{Co}^{3+} \text{LS}\rangle$ в качестве вакуумного состояния $|0\rangle$ и введем операторы рождения и уничтожения электрона на e_g -уровне в узле \mathbf{n} , $a_{\mathbf{n}}^\dagger$ и $a_{\mathbf{n}}$, а также операторы рождения и уничтожения дырки на t_{2g} -уровне в узле \mathbf{n} , $c_{\mathbf{n}}^\dagger$ и $c_{\mathbf{n}}$. Действие этих

операторов на вакуумное состояние определяется следующими правилами (см. также рис. 7):

$$\begin{aligned} |0\rangle &= |\text{Co}_{\text{LS}}^{3+}\rangle, \quad E_{\text{LS}}^{(3+)} = E_0; \\ a_{\mathbf{n}}^\dagger |0\rangle &= |\text{Co}^{2+}\rangle, \quad E^{(2+)} = U'; \\ c_{\mathbf{n}}^\dagger |0\rangle &= |\text{Co}_{\text{LS}}^{4+}\rangle, \quad E_{\text{LS}}^{(4+)} = E_1; \\ c_{\mathbf{n}}^\dagger a_{\mathbf{n}}^\dagger |0\rangle &= |\text{Co}_{\text{IS}}^{3+}\rangle, \quad E_{\text{IS}}^{(3+)} = E_0 + \Delta - J_H \equiv E_2; \\ a_{\mathbf{n}} |0\rangle &= c_{\mathbf{n}} |0\rangle = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Таким образом, промежуточное спиновое состояние иона Co^{3+} получается одновременным действием оператора рождения дырки на t_{2g} -уровне и оператора рождения электрона на e_g -уровне. Суммируя по всем возможным конфигурациям, мы получаем для одноузельной части гамильтониана [67]

$$\begin{aligned} H_{\text{n}}^{\text{on-site}} &= [E_0 + (E_1 - E_0)(n_{\mathbf{n}}^h - n_{\mathbf{n}}^e)] + \\ &+ (\Delta - J_H)n_{\mathbf{n}}^e + Un_{\mathbf{n}}^e(1 - n_{\mathbf{n}}^h), \end{aligned} \quad (8)$$

где $n_{\mathbf{n}}^e = a_{\mathbf{n}}^\dagger a_{\mathbf{n}}$ и $n_{\mathbf{n}}^h = c_{\mathbf{n}}^\dagger c_{\mathbf{n}}$ – операторы числа электронов и дырок, $U = U' + E_1 - \Delta + J_H - 2E_0$. Суммируя по всем узлам и добавляя слагаемое, описывающее перескоки e_g -электронов между ближайшими соседями, мы получим эффективный гамильтониан кобальтитов в виде (с учетом химпотенциала μ):

$$\begin{aligned} H' &= H - \mu \sum_{\mathbf{n}} (n_{\mathbf{n}}^e - n_{\mathbf{n}}^h); \\ H &= \sum_{\mathbf{n}} [E_0 - (E_1 - E_0)(n_{\mathbf{n}}^h - n_{\mathbf{n}}^e)] + \\ &+ \Delta_1 \sum_{\mathbf{n}} n_{\mathbf{n}}^e + U \sum_{\mathbf{n}} n_{\mathbf{n}}^e (1 - n_{\mathbf{n}}^h) - t \sum_{\langle \mathbf{nm} \rangle} (a_{\mathbf{n}}^\dagger a_{\mathbf{m}} + h.c.), \end{aligned} \quad (9)$$

где $\Delta_1 = \Delta - J_H$.

Отметим, что рассматриваемый эффективный гамильтониан кобальтитов является достаточно упрощенным, поскольку не учитывает орбитальных и спиновых степеней свободы введенных квазичастиц. Действительно, в IS-состоянии иона Co^{3+} , например, имеется один электрон на двукратно вырожденном e_g -уровне, что делает, вообще говоря, этот ион ян-теллеровским и может приводить к локальным деформациям решетки. Что касается спиновых степеней свободы, то так же, как и в случае манганитов, в пределе сильной хундовской связи, $J_H \rightarrow \infty$, мы можем рассматривать бесспиновые фермионы, подразумевая, что амплитуда перескока e_g -электронов в гамильтониане (9) зависит от взаимной ориентации спинов ионов как $t = t_0 \cos v_{\mathbf{nm}}/2$. Ниже мы будем подразумевать ферромагнитное состояние, так что $\cos v_{\mathbf{nm}}/2 \approx 1$.

В защиту рассматриваемой упрощенной модели скажем, что нашей задачей здесь является

учесть физику, обусловленную наличием переходов с изменением спинового состояния, которая и учитывается гамильтонианом (9). Усложнение модели безусловно сделало бы ее более подходящей для описания реальных систем, однако привело бы к существенному усложнению расчетов.

Средние числа e_g -электронов, $\langle n_n^e \rangle = n^e$, и t_{2g} дырок, $\langle n_n^h \rangle = n^h$, приходящихся на один узел решетки, удовлетворяют равенству $n^h - n^e = x$, где x – уровень допирования. Следовательно, энергию, приходящуюся в среднем на один узел, можно записать как

$E_{LS} = E_0(1 - x) + E_1x + \langle H_1 \rangle / N$, где N – число узлов в решетке, а

$$H_1 = \Delta_1 \sum_n n_n^e + U \sum_n n_n^e (1 - n_n^h) - t \sum_{\langle nn \rangle} (a_n^\dagger a_n + h.c.). \quad (10)$$

Индекс LS в энергии E_{LS} означает, что мы рассматриваем низкоспиновое состояние иона Co^{3+} в качестве основного состояния.

Гамильтониан H_1 аналогичен гамильтониану в модели Фаликова–Кимбалла [34]. Как и в предыдущем разделе, мы будем исследовать его в приближении среднего поля. Средние числа ионов кобальта в различных состояниях надо выразить через средние от операторов n_n^e , n_n^h и их произведения. Если на узле n находится как дырка на t_{2g} -уровне, так и электрон на e_g -уровне, то ион кобальта на этом узле находится в состоянии IS Co^{3+} [см. (7) и рис. 7]. Следовательно, среднее число ионов IS Co^{3+} (в расчете на один узел) равно $n_{IS,Co^{3+}} = \langle n_n^h n_n^e \rangle$. Если в узле n имеется только дырка на t_{2g} -уровне, то этот узел занимает ион LS Co^{4+} , т.е. $n_{LS,Co^{4+}} = \langle n_n^h (1 - n_n^e) \rangle$. Если же на узле n находится только e_g -электрон, то такой узел находится в состоянии Co^{2+} , и среднее число таких ионов равно $n_{Co^{2+}} = \langle n_n^e (1 - n_n^h) \rangle$. Среднее число ионов LS Co^{3+} тогда равно $n_{LS,Co^{3+}} = 1 - n_{IS,Co^{3+}} - n_{LS,Co^{4+}} - n_{Co^{2+}} = 1 - n^e - n^h + \langle n_n^h n_n^e \rangle$. Отметим, что параметр U в гамильтониане (10), приблизительно равный энергии одноцентрового кулоновского отталкивания d -электронов на ионе кобальта, имеет величину порядка нескольких электронвольт. Для кобальтитов так же, как и для манганитов, мы можем считать выполненным неравенство $U \gg t$. В этом случае число ионов Co^{2+} будет сильно подавлено. В пределе $U \rightarrow \infty$ тогда будем иметь $\langle n_n^h n_n^e \rangle \approx n^e$ и, следова-

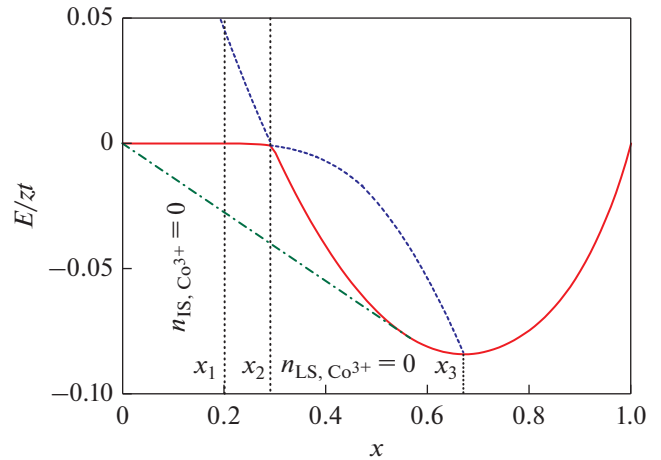


Рис. 8. Энергии состояний 1 и 2 как функции допирования. Сплошная (красная) кривая соответствует минимуму из этих двух энергий. При $x < x_2$ минимуму соответствует состояние 1, в то время как при $x > x_2$ реализуется состояние 2. Штрих-пунктирная линия соответствует энергии фазово-расслоенного состояния, найденная согласно построению Максвелла. Параметры модели $\Delta_1/zt = 0.2$, $U = \infty$ [67].

тельно, $n_{Co^{2+}} \approx 0$, $n_{IS,Co^{3+}} \approx n^e$, $n_{LS,Co^{4+}} \approx n^h - n^e = x$ и $n_{LS,Co^{3+}} = 1 - n^h$. Эти средние, а также энергию системы мы можем рассчитывать аналогично тому, как это было сделано в предыдущем разделе. Однако надо иметь в виду, что для рассматриваемой системы возможна также еще одна фаза, в которой все ионы Co^{3+} промотированы в IS-состояние, т.е. в этом случае мы имеем (в пределе $U \rightarrow \infty$) $n^h = 1$, $n^e = 1 - x$. На языке зонных и локализованных электронов модели Фаликова–Кимбалла такое состояние соответствует пустому локальному уровню, лежащему ниже уровня Ферми частично заполненной зоны проводимости. В рассматриваемом случае локализованный уровень по определению исчезает после того, как все ионы Co^{3+} переведены из LS в IS-состояние.

Обозначим состояние, в котором могут сосуществовать LS- и IS-ионы Co^{3+} , как состояние 1. Состояние, в котором имеются только IS-ионы Co^{3+} , мы обозначим как состояние 2. Свободные энергии (при $T = 0$) этих состояний как функции допирования представлены на рис. 8. Состояние 2 становится энергетически выгодным при $x > x_2$. Отметим, что состояния 1 и 2 становятся фактически эквивалентными при $x > x_3$, когда в обоих состояниях отсутствуют ионы LS- Co^{3+} . В случае $x < x_1$, при котором реализуется состояние 1, в системе отсутствуют ионы IS- Co^{3+} , и система является диэлектриком из-за спиновой блокады.

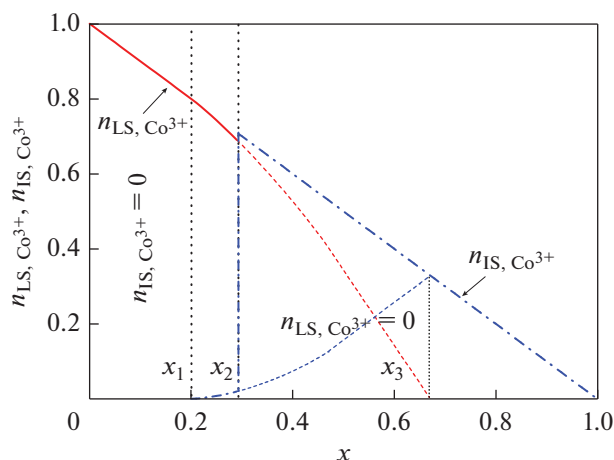


Рис. 9. Числа ионов Co^{3+} в низкоспиновом (сплошная кривая) и промежуточном (штрих-пунктирная кривая) состояниях как функции допирования, рассчитанные при $\Delta_1/zf = 0.2$, $U = \infty$. При $x_1 < x < x_2$, в системе присутствуют ионы Co^{3+} обоих типов, в то время как при $x = x_2$ возникает переход первого рода в состояние 2, где присутствуют только IS ионы Co^{3+} . Тонкие пунктирные кривые показывают поведение $n_{\text{LS}, \text{Co}^{3+}}$ и $n_{\text{IS}, \text{Co}^{3+}}$ в отсутствие перехода в состояние 2 [67].

При $x > x_1$ число e_g -электронов растет. Если не принимать во внимание состояние 2, этот рост продолжался бы вплоть до $x = x_3$, когда все ионы Co^{3+} были бы переведены в промежуточное спиновое состояние. Однако при $x = x_2$ состояние 2 становится энергетически невыгодно, и происходит переход 1-го рода в состояние 1. Зависимости числа LS- и IS-ионов кобальта от допирования показаны на рис. 9.

Свободная энергия основного (однородного) состояния системы как функция допирования показана на рис. 8 сплошной линией. Видно, что кривая свободной энергии имеет излом при переходе из состояния 1 в состояние 2. Это обуславливает то, что однородное состояние является неустойчивым в области допирования $0 < x < x^* \approx x_3$. В этой области, определяемой построением Максвелла, система разваливается на две фазы с концентрациями электронов $x = 0$ и $x = x^*$. В первой фазе мы имеем $n_{\text{IS}, \text{Co}^{3+}} = 0$, а во второй $n_{\text{LS}, \text{Co}^{3+}} = 0$.

Зависимость n^e от допирования x определяет поведение магнитного момента системы. Действительно, магнитный момент ионов кобальта в низкоспиновом состоянии равен нулю. Допирование приводит, во-первых, к появлению ионов LS- Co^{4+} со спином $S = 1/2$, а во-вторых, к появлению ионов кобальта в промежуточном спиновом состоянии с $S = 1$. Таким образом, данные, приве-

денные на рис. 9, могут быть перестроены в терминах магнитного момента, приходящегося на один допант (или, другими словами, на один ион Co^{4+}). Результаты расчета представлены на рис. 10. Если мы будем рассматривать только однородные состояния системы, то упоминавшийся выше фазовый переход из состояния 1 в состояние 2 приведет, очевидно, к скачку намагниченности.

В то же время, в фазово-расслоенном состоянии магнитный момент, приходящийся на один ион Co^{4+} , остается постоянным, т. к. и количество IS-ионов Co^{3+} , и число ионов Co^{4+} пропорционально x . Магнитный момент системы, приходящийся на один ион Co^{4+} (так же, как и величина скачка магнитного момента в однородном состоянии), существенно зависит от параметров модели и особенно от амплитуды перескока e_g -электронов.

Из сравнения графиков на рис. 10 мы видим, что увеличение t вдвое приводит к существенному росту магнитного момента. Отметим, что обсуждаемые здесь величины магнитного момента в неоднородном состоянии соответствуют макроскопическому фазовому расслоению, при котором размеры неоднородностей много больше периода решетки. Такого типа неоднородного состояния можно ожидать при достаточно большом уровне допирования. При малых x , однако, естественно предположить, что неоднородности имеют капельную структуру, при которой каждый отдельный ион Co^{4+} окружен некоторым количеством IS-ионов Co^{3+} . В этом случае магнитным момент, приходящийся на один ион Co^{4+} , должен быть больше, чем в случае крупномасштабного фазового расслоения. Именно такая ситуация может иметь место в случае слабо легированного $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, экспериментально исследованного в работе [68], в которой наблюдали магнитные поляроны с моментом, примерно равным $13\mu_B$. Из упомянутых выше качественных соображений следует ожидать, что магнитным момент, приходящийся на один ион Co^{4+} , должен несколько уменьшаться с допированием.

Таким образом, мы показали, что спиновые переходы в дырочно-допированных кобальтатах могут быть описаны в рамках модели, учитывающей сосуществование и конкуренцию зонных и локализованных электронов. Такая модель допускает возможность скачкообразного перехода ионов Co^{3+} из LS- в IS-состояние. При малом допировании, однако, более предпочтительным является состояние фазового расслоения, в котором только часть ионов Co^{3+} промотирована в промежуточно-спиновое состояние, при этом носители заряда, появляющиеся при допировании, оказываются в окружении IS-ионов Co^{3+} . Эксперимен-

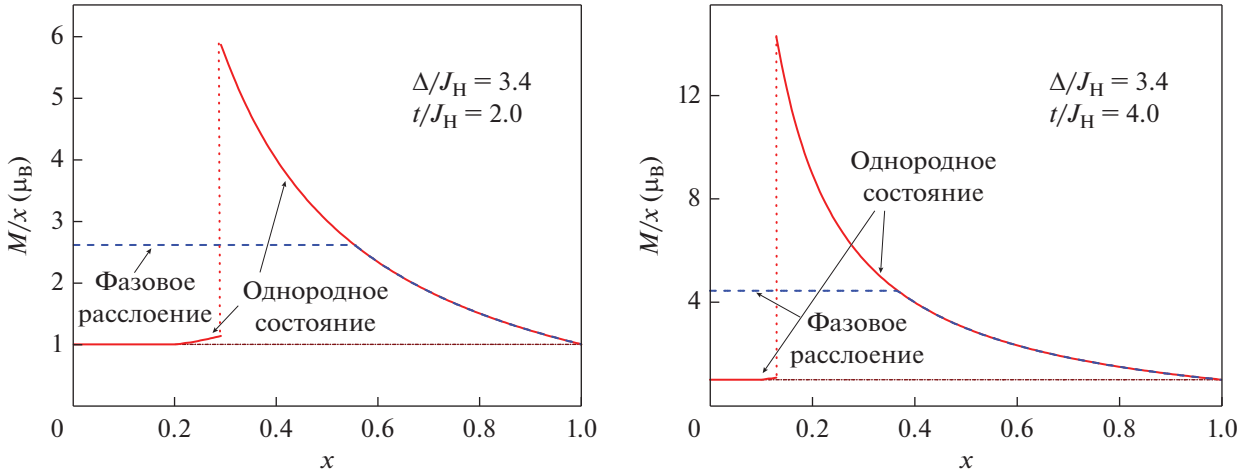


Рис. 10. Магнитный момент, приходящийся на один ион Co^{4+} , в зависимости от уровня допирования x , рассчитанный для двух значений интеграла перескока t . Сплошные (красные) кривые соответствуют однородному состоянию. Поведение магнитного момента в фазово-расслоенном состоянии показано штриховыми (синими) кривыми [67].

тальные данные по соединению $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [68–73] свидетельствуют в пользу такой картины.

2.2.3. Эффективный гамильтониан для высокоспинового основного состояния изолированных ионов

Рассмотрим теперь область параметров $\Delta < 2J_H$, когда изолированные ионы Co^{3+} и Co^{4+} находятся в высокоспиновом состоянии. Перенос заряда в этом случае возможен, только если мы переведем часть ионов Co^{4+} в промежуточное состояние. При этом у нас возникает дырка на e_g -уровне.

Итак, теперь вместо переноса электрона с IS-иона Co^{3+} на LS-ион Co^{4+} , мы имеем перескок электрона с HS-иона Co^{3+} на IS-ион Co^{4+} , или, что то же самое, перескок дырки с IS-иона Co^{4+} на HS-ион Co^{3+} . Используя эту аналогию, мы выберем HS-состояние иона Co^{4+} в качестве нового вакуумного состояния и напишем соотношения, аналогичные (7), в виде (см. рис. 7):

$$\begin{aligned} |0\rangle &= |\text{Co}_{\text{HS}}^{4+}\rangle, \quad E_{\text{HS}}^{(4+)} = E_1 + 2\Delta - 6J_H = \hat{E}_0, \\ \hat{c}_n^\dagger |0\rangle &= |\text{Co}^{5+}\rangle, \quad E^{(5+)} = \hat{U}, \\ \hat{a}_n^\dagger |0\rangle &= |\text{Co}_{\text{HS}}^{3+}\rangle, \quad E_{\text{HS}}^{(3+)} = E_0 + 2\Delta - 4J_H = \hat{E}_1, \\ \hat{a}_n^\dagger \hat{c}_n^\dagger |0\rangle &= |\text{Co}_{\text{IS}}^{4+}\rangle, \quad E_{\text{IS}}^{(4+)} = E_0 + \Delta - 2J_H = \hat{E}_2, \\ \hat{a}_n |0\rangle &= \hat{c}_n |0\rangle = 0, \end{aligned} \quad (11)$$

где мы ввели операторы рождения и уничтожения электрона на t_{2g} -уровне в узле \mathbf{n} , \hat{a}_n^\dagger и \hat{a}_n , а также операторы рождения и уничтожения дырки на e_g -уровне, \hat{c}_n^\dagger и \hat{c}_n .

Соответствующий одноузельный гамильтониан может быть получен путем следующей замены в (8): $E_0, E_1, E_2, U \rightarrow \hat{E}_0, \hat{E}_1, \hat{E}_2, \hat{U}$, а также $n_n^e \rightarrow \tilde{n}_n^e, n_n^h \rightarrow \tilde{n}_n^h$. Для полного гамильтониана системы

$$\begin{aligned} H &= \sum_n \left[\hat{E}_0 - (\hat{E}_1 - \hat{E}_0)(\tilde{n}_n^h - \tilde{n}_n^e) \right] + \\ &+ \Delta_2 \sum_n \tilde{n}_n^e + \hat{U} \sum_n \tilde{n}_n^h (1 - \tilde{n}_n^e) - t \sum_{\langle nm \rangle} (\hat{c}_n^\dagger \hat{c}_m + h.c.), \end{aligned} \quad (12)$$

где $\Delta_2 = 4J_H - \Delta > 0$ – разница в энергии ионов Co^{4+} в IS- и HS-состояниях.

Теперь средние числа электронов и дырок, приходящихся на один узел решетки, связаны с уровнем допирования соотношением $\tilde{n}^e - \tilde{n}^h = 1 - x$. В этом случае для энергии системы, рассчитанной на один узел решетки, вместо (10) будем иметь

$$E_{\text{HS}} = E_0(1 - x) + E_1 x + \langle H_2 \rangle / N,$$

где

$$\begin{aligned} H_2 &= \sum_n \left[2\Delta - 6J_H + 2J_H (\tilde{n}_n^e - \tilde{n}_n^h) \right] + \Delta_2 \sum_n \tilde{n}_n^e + \\ &+ \hat{U} \sum_n \tilde{n}_n^h (1 - \tilde{n}_n^e) - t \sum_{\langle nm \rangle} (\hat{c}_n^\dagger \hat{c}_m + h.c.). \end{aligned} \quad (13)$$

Индекс HS в энергии E_{HS} означает, что мы рассматриваем высокоспиновое состояние иона Co^{4+} в качестве основного состояния. Отметим, что разность $E_{\text{HS}} - E_{\text{LS}}$ не зависит от E_0 и E_1 . Таким образом, фазовая диаграмма модели, получаемая путем сравнения энергий различных фаз, не будет зависеть от этих параметров. Поскольку эффективные гамильтонианы кобальтитов (10) и (13) являются схожими, то зависимости энергии системы, а также средних \tilde{n}^e и \tilde{n}^h от допирования будут схожи с теми, что представлены на рис. 8 и 9.

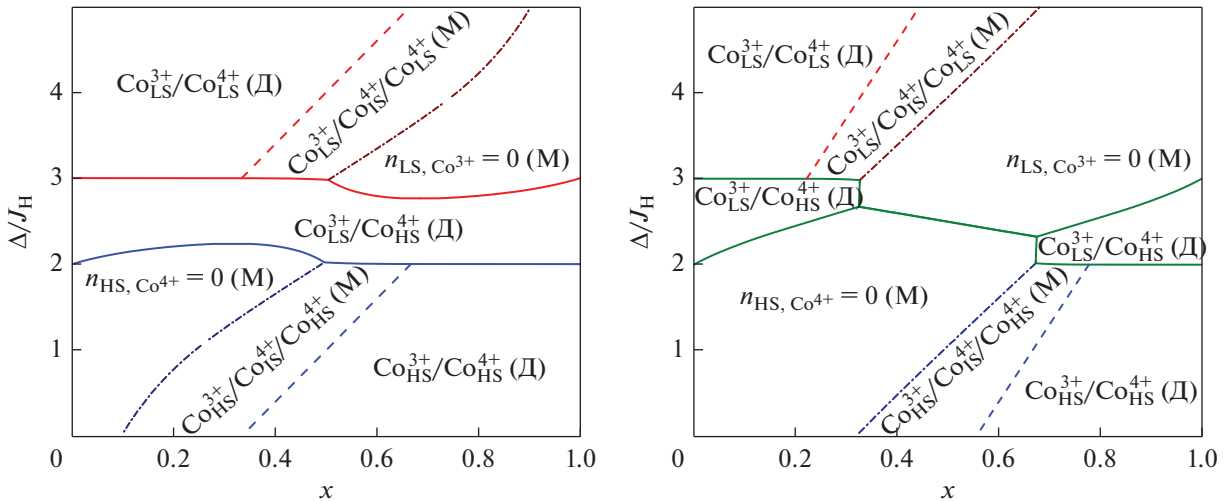


Рис. 11. Фазовые диаграммы моделей (10) и (13), рассчитанные при $t/J_H = 1$ (слева) и $t/J_H = 1.5$ (справа). В каждой области указаны типы присутствующих ионов кобальта, а также тип фазы: (М) – металл, (Д) – диэлектрик. Рассматриваются только однородные состояния [67].

Более конкретно, на этих рисунках мы должны сделать замены $n^h \rightarrow \tilde{n}^e$, $n^e \rightarrow \tilde{n}^h$ и $x \rightarrow 1 - x$, т.е. плотности ионов Co^{3+} в IS ($n^e = n_{\text{IS}, \text{Co}^{3+}}$) и LS ($1 - n^h = n_{\text{LS}, \text{Co}^{3+}}$) состояниях заменяются на плотности ионов Co^{4+} в IS ($\tilde{n}^h = n_{\text{IS}, \text{Co}^{4+}}$) и HS ($1 - \tilde{n}^e = n_{\text{HS}, \text{Co}^{4+}}$) состояниях. Отметим также, что подобная аналогия между двумя случаями (LS–LS и HS–HS) есть следствие того факта, что мы рассматриваем модель с бесспиновыми фермионами. Таким образом, существует электрон–дырочная симметрия между пустым e_g -уровнем иона LS Co^{3+} и наполовину заполненным e_g -уровнем (два электрона с параллельными спинами) иона HS Co^{3+} .

2.2.4. Фазовая диаграмма

Полученные выше результаты могут быть объединены в фазовую диаграмму модели в плоскости $x - \Delta/J_H$. Вид этой диаграммы существенно зависит от интеграла перескока t . Типичные фазовые диаграммы, рассчитанные при двух значениях t , показаны на рис. 11.

При достаточно малых t ($t/J_H = 1$, левая часть рис. 11) мы видим хорошо определенные области фазовой диаграммы, отвечающие случаям $\Delta > 3J_H$ и $\Delta < 2J_H$ (обсуждали в разделах 2.2.2 и 2.2.3, соответственно). В каждой из этих областей изменение допирования (от 0 до 1 и наоборот) приводит к последовательным переходам от фазы с локализованными носителями к фазе, в которой появляются зонные электроны, и наконец к фазе, в которой все носители заряда делокализованы. Эти две области с $\Delta \geq 3J_H$ и $\Delta \geq 2J_H$ разделены фазой,

в которой система состоит из смеси LS ($S = 0$) ионов Co^{3+} и HS ($S = 5/2$) ионов Co^{4+} . Эта фаза является диэлектрической при любом допировании из-за эффекта спиновой блокады [65]. При достаточно больших t ($t/J_H \geq 1$, правая часть рис. 11) указанная диэлектрическая фаза коллапсирует в промежуточной области допирования.

Вид фазовой диаграммы меняется, если мы примем во внимание возможность фазового расслоения. Соответствующие фазовые диаграммы, построенные при двух различных значениях t/J_H , показаны на рис. 12.

Мы видим, что вместо фаз с частично или полностью делокализованными носителями на фазовой диаграмме появляются области расслоения на фазы с полностью локализованными и полностью делокализованными носителями.

Опять, при малых t ($t/J_H \leq 1$, левая часть рис. 12) мы имеем промежуточную область с локализованными носителями при любом допировании (фаза с LS ионами Co^{3+} и HS-ионами Co^{4+} соответственно). Эта промежуточная область становится уже с ростом t , и при $t/J_H \approx 1.24$ разделяется на две отдельные области. При дальнейшем росте t эти промежуточные области продолжают сокращаться и полностью исчезают при $t/J_H \approx 1.44$ (правая часть рис. 12).

2.3.5. Заключительные замечания к разделу о кобальтатах

Итак, в этом разделе мы построили простую электронную модель соединений со спиновыми переходами и проанализировали ее свойства на примере дырочно-допированных кобальтитов. Спино-

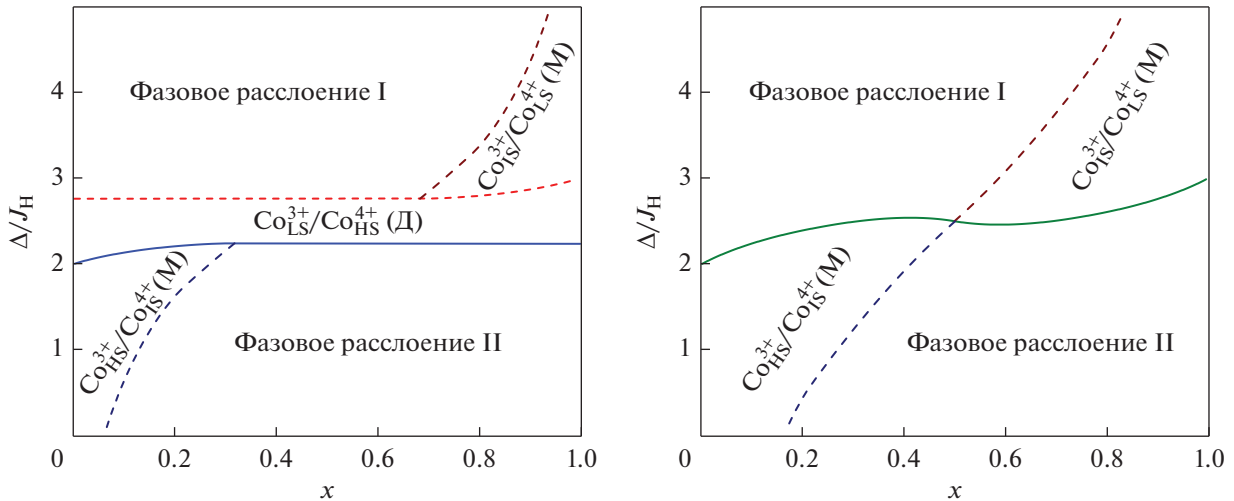


Рис. 12. Фазовые диаграммы моделей кобальтитов (10) и (13), рассчитанные при $t/J_H = 1$ (слева) и $t/J_H = 1.5$ (справа). Расчет производился с учетом фазового расслоения. На диаграммах, фазовое расслоение I – неоднородное состояние, содержащее фазу, в которой все ионы Co^{3+} находятся в низкоспиновом LS состоянии (диэлектрическая фаза) и фазу в которой все ионы Co^{3+} находятся в промежуточном IS состоянии (проводящая фаза). В обеих фазах ионы Co^{4+} находятся в низкоспиновом LS состоянии. Аналогично, в состоянии фазовое расслоение II диэлектрическая и проводящая фазы содержат ионы Co^{4+} в HS и IS состояниях соответственно, а все ионы Co^{3+} находятся в высокоспиновом HS состоянии [67].

вые состояния изолированных ионов переходного металла определяются соотношением между расщеплением d -уровня в кристаллическом поле Δ и хундовской константой связи J_H .

При этом электронный транспорт за счет носителей, появляющихся при допировании, может быть сильно подавлен за счет эффекта спиновой блокады [65]. В этом случае может оказаться выгодным изменить спиновое состояние некоторого количества ионов переходного металла для получения выигрыша в кинетической энергии носителей. Таким образом, в системе возникает конкуренция между локализацией за счет спиновой блокады и делокализацией, которая может приводить к фазовому расслоению.

Анализ эффективной модели показывает существование двух типов фазового расслоения, которые отличаются спиновыми состояниями ионов переходного металла. Фазовое расслоение типа I существует в области при $x \leq 0.5$ и $\Delta \geq 2.5J_H$ фазовой диаграммы в плоскости $x - \Delta$ и характеризуется низкоспиновыми состояниями ионов. Фазовое расслоение типа II зеркально первому, область его существования качественно определяется неравенствами $x \geq 0.5$ и $\Delta \leq 2.5J_H$, а ионы переходного металла преимущественно находятся в высокоспиновых состояниях (рис. 12).

Существование неоднородных состояний в некоторых допированных кобальтитах, например, в $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, подтверждается в различных экспериментах [60, 68–73]. Так магнитные измерения,

выполненные в работе [60] при малом (дырочном) допировании $x < 1\%$, показали, что магнитный момент, приходящийся на одну дырку, оказывается значительно выше, чем тот, который бы создавал ион Co^{4+} в низкоспиновом состоянии с $S = 1/2$. Вместо этого авторы наблюдали появление магнитных примесей с необычайно большим спином $S = 10-16$, что ясно сигнализирует о том, что ион Co^{4+} оказывается окруженным облаком соседних ионов Co^{3+} , находящихся в более высоком, чем $S = 0$, спиновом состоянии. Эксперименты по нейтронному рассеянию, а также ЭПР- и ЯМР-исследования, выполненные для схожих систем в работе [80], позволяют оценить размер и форму таких магнитных кластеров. Во всех перечисленных работах неоднородные состояния наблюдали при малых x , а основное состояние ионов Co^{3+} являлось низкоспиновым (т.е. можно считать, что $\Delta \geq 3J_H$), что качественно согласуется с рассчитанной фазовой диаграммой.

Отметим, что сконструированный модельный гамильтониан является во многом переупрощенным, поскольку не учитывает орбитальных и спиновых (связанных с проекцией спина) степеней свободы, однако он корректно воспроизводит физику, обусловленную наличием спиновых переходов, которая, по нашему мнению, и ответственна за возникновение неоднородных состояний. Для более тщательного исследования и количественного сравнения теории с экспериментом безусловно не-

обходимо расширение модели, которое может быть различным в каждом конкретном случае.

3. ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В СИСТЕМАХ СО СЛАБОНЕИДЕАЛЬНЫМ НЕСТИНГОМ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМИ

Нестинг поверхности Ферми является чрезвычайно важным понятием в физике конденсированного состояния [74]. Существование двух (или более) фрагментов поверхности Ферми, которые совпадают друг с другом при параллельном переносе на некоторый вектор \mathbf{Q} (вектор нестинга), приводит к неустойчивости ферми-жидкостного состояния и к возникновению сверхструктуры и параметра порядка в системе. Понятие нестинга привлекают при анализе материалов с волной зарядовой [74, 76] или спиновой плотности [77, 78], в частности, хрома и его сплавов [79–82], при изучении механизмов высокотемпературной сверхпроводимости [83–85], флуктуирующей зарядово/орбитальной модуляции в магнитных оксидах [86], и пр. Концепция нестинга также широко используется при исследованиях пниктидов железа [87–93]. Например, в работе [87] утверждается, что отклонение от идеального нестинга приводит к снятию вырождения между конкурирующими магнитоупорядоченными фазами. Влияние нестинга на сосуществование фаз обсуждается в работе [90].

Важно подчеркнуть, что в реальных материалах нестинг чаще всего бывает неидеальным — фрагменты поверхности Ферми не полностью соответствуют друг другу. В случае идеального нестинга неустойчивость ферми-жидкости возникает при сколь угодно слабом межэлектронном взаимодействии [94]. В противном случае параметр порядка в системе возникает при некотором критическом значении константы взаимодействия. Одна из наиболее ранних работ по слабонеидеальному нестингу принадлежит Райсу в контексте изучения хрома и его сплавов [82] (см. также обзоры [95, 96]).

В большинстве теоретических исследований предполагается однородность основного состояния. В данном разделе мы покажем, что это предположение может нарушаться в случае неидеального нестинга. Вначале мы проведем общее рассмотрение устойчивости однородного состояния на примере модели Райса [96]. Далее в качестве конкретной системы мы проанализируем возможность возникновения неоднородных состояний в пниктидах железа [97].

Возможность возникновения неоднородного состояния за счет неидеального нестинга в квазиодномерных металлах была теоретически показана в работе [99]. Несколько экспериментальных работ по пниктидам [100–106] и халькогенидам [107–109] демонстрируют наличие фазового расслоения в этих соединениях (см. также обзор [110]).

В схожем контексте находятся исследования спиновых и зарядовых неоднородностей в низкомерных соединениях [111–114]. Другие типы неоднородных состояний (страйпы, доменные стенки и пр.) также обсуждаются в литературе в рамках аналогичных моделей [99, 115–117]. Более того, было показано, что в моделях типа Хаббарда конкуренция различных типов спинового упорядочения приводит к богатой фазовой диаграмме, содержащей, в частности, и области неоднородного состояния [118–120].

3.1. Волна спиновой плотности и фазовое расслоение в модели со слабонеидеальным нестингом. Общее рассмотрение

В данном разделе мы проанализируем модель [82], предложенную Райсом для описания волны спиновой плотности в хrome (см. также обзор [96]).

3.1.1. Модель Райса: основные уравнения

Зонная структура модели включает одну электронную (a) и одну дырочную (b) зоны, которые входят на уровень Ферми. Предполагается, что ферми-поверхности электронных и дырочных зон — сферические (мы рассматриваем здесь 3D-случай), со слегка отличающимися радиусами (неидеальный нестинг). Поверхность Ферми зоны a центрирована на импульсе $\mathbf{k} = 0$, тогда как поверхность Ферми дырочной зоны центрирована на импульсе $\mathbf{k} = \mathbf{Q}_0$. Кроме того, имеется еще одна зона (c), выходящая на уровень Ферми, но не участвующая в формировании магнитного порядка (т.н. электронный резервуар). Из всех возможных попарных межэлектронных взаимодействий учитывается только отталкивание a и b электронов, поскольку именно оно приводит к возникновению волны спиновой плотности.

Гамильтониан модели имеет вид:

$$\hat{H}' = \sum_{\mathbf{k}\sigma\alpha=a,b,c} \varepsilon^\alpha(\mathbf{k})n_{\mathbf{k}\sigma}^\alpha + \frac{U}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger b_{\mathbf{k}'\sigma'}, \quad (14)$$

где $a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$, $a_{\mathbf{k}\sigma}$ ($b_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$, $b_{\mathbf{k}\sigma}$) — операторы рождения и уничтожения электрона в зоне a (b), $n_{\mathbf{k}\sigma}^\alpha$ — операторы числа частиц типа α импульсом \mathbf{k} и проекцией спина σ , \mathcal{V} — объем образца, U — константа взаимодействия a и b электронов, которое предполагается точечным.

Мы предположим здесь, что зоны a и b имеют квадратичную дисперсию. Кроме того, мы вклю-

чим химпотенциал в определении ϵ^a . Тогда выражения для $\epsilon^a, b(\mathbf{k})$ будут иметь вид:

$$\begin{aligned} \epsilon^a(\mathbf{k}) &= \frac{k^2}{2m_a} + \epsilon_{\min}^a - \mu, \\ \epsilon_{\min}^a &< \epsilon^a(\mathbf{k}) < \epsilon_{\max}^a, \\ \epsilon^b(\mathbf{k} + \mathbf{Q}_0) &= -\frac{k^2}{2m_b} + \epsilon_{\max}^b - \mu, \\ \epsilon_{\min}^b &< \epsilon^b(\mathbf{k}) < \epsilon_{\max}^b. \end{aligned} \quad (15)$$

Условия идеального нестинга означают, что при некотором значении $\mu = \mu_0$ поверхности Ферми зон a и b совпадают при трансляции на вектор \mathbf{Q}_0 , и что обе ферми-сферы характеризуются одним и тем же радиусом k_F . В случае электрон-дырочной симметрии, когда $m_a = m_b = m$ и $\epsilon_{\max}^b = -\epsilon_{\min}^a$, будем иметь $\mu_0 = 0$. Вблизи поверхности Ферми энергетические спектры зон a и b тогда имеют вид:

$$\epsilon^a(\mathbf{k}) = v_F(k - k_{Fa}) = v_F(k - k_{Fa}) - \mu, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \epsilon^b(\mathbf{k} + \mathbf{Q}_0) &= -v_F(k - k_{Fb}) = \\ &= -v_F(k - k_{Fb}) - \mu, \end{aligned} \quad (17)$$

где $k_F = (k_{Fa} + k_{Fb})/2$ и $\mu = v_F(k_{Fa} - k_{Fb})/2$. Плотность состояний электронов на поверхности Ферми (при $\mu = 0$) в зоне a (как b в зоне b), рассчитанная на единицу объема и одну проекцию спина, равна $N_m = k_F^2/2\pi^2 v_F$.

Рассмотрим здесь предел слабой связи, когда $UN_m \ll 1$. В этом случае интересующие нас изменения химпотенциала μ и импульсов Ферми k_{Fa} и k_{Fb} будут незначительными по сравнению с энергией Ферми $\epsilon_F = v_F k_F$ (при $\mu = 0$), и поэтому можно считать плотность состояний N_m при этих изменениях постоянной.

Отметим, что для простоты здесь считаем скорости Ферми v_F электронной и дырочной зон одинаковыми. Можно показать, что различие в скоростях Ферми для зон a и b не принципиально для получаемых ниже результатов. Далее, предположение о квадратичности дисперсии при всех импульсах также не существенно: для нас здесь важна лишь форма поверхности Ферми и ее изменение при изменении химпотенциала.

Что касается зоны резервуара (c), то мы не будем делать конкретных предположений о законе ее дисперсии. Мы будем лишь считать, что у нее имеется конечная плотность состояний на уровне Ферми, которую мы обозначим здесь как $2N_r \mathcal{V}$ (N_r — плотность состояний на один спин, на единицу объема), и что эта плотность состояний слабо меняется при изменении химпотенциала.

Мы будем рассматривать гамильтониан (14) в приближении среднего поля, которое является адекватным приближением в пределе слабого взаимодействия, $UN_m \ll 1$. Отправной точкой нашего рассмотрения является случай идеального нестинга, когда $\mu = 0$. В этом случае радиусы Ферми электронной и дырочной зон совпадают. Замена оператора взаимодействия на его аналог в приближении среднего поля в общем случае производится фактически тем же образом, как и в случае манганитов. В результате второе слагаемое в гамильтониане (14) становится квадратичным по электронным операторам и приобретает вид:

$$-\sum_{\mathbf{k}\sigma} (\Delta_0 b_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_0-\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} + h.c.) + 2\mathcal{V} \Delta_0^2/U,$$

где мы ввели параметр порядка $\Delta_0 = \left(\frac{U}{\mathcal{V}}\right) \times \sum_{\mathbf{k}} \langle a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_0-\sigma} \rangle$, который соответствует антиферромагнетизму. При этом мы предполагали, что средние от произведений операторов отличны от нуля только при $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_0$ и $\sigma' = -\sigma$. Величина Δ_0 определяет щель в спектре, возникающую за счет электрон-электронного взаимодействия. Она определяется минимизацией термодинамического потенциала Ω . В случае, когда $\epsilon_{\max}^b = -\epsilon_{\min}^a \approx \epsilon_F$, мы в результате будем иметь

$$\Delta_0 = \epsilon_F \exp(-/UN_m) \ll \epsilon_F. \quad (18)$$

Эта формула аналогична выражению для сверхпроводящей щели в теории БКШ, в которой энергия Ферми играет роль энергии Дебая. Параметр порядка Δ_0 связывает электроны с неравными импульсами. Следовательно, в реальном пространстве такой параметр порядка описывает вращение намагниченности (в плоскости $xу$) с волновым вектором \mathbf{Q}_0 . Поскольку обычно карманы a и b располагаются в высоко-симметричных точках зоны Бриллюэна, вектор \mathbf{Q}_0 оказывается соизмеримым с периодом решетки. То есть, в этом случае рассматриваемый параметр порядка соответствует антиферромагнитному состоянию, в котором можно ввести несколько (в простейшем случае две) магнитных подрешеток.

Рассмотрим теперь случай ненулевого μ . В такой ситуации ферми-сферы электронной и дырочной зон имеют различные радиусы. Однако разница в радиусах мала, пока μ мало. Несмотря на это, состояние со щелью может быть по-прежнему устойчивым и, по крайней мере, метастабильным и в случае ненулевого химпотенциала. Однако можно попробовать минимизировать энергию еще больше, если рассматривать трансляции на вектор $\mathbf{Q}_1 = \mathbf{Q}_0 + \mathbf{Q}$, который также можно считать вариационным параметром. Новый параметр порядка тогда имеет вид $\Delta = \left(\frac{U}{\mathcal{V}}\right) \sum_{\mathbf{k}} \langle a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_1-\sigma} \rangle$. В проти-

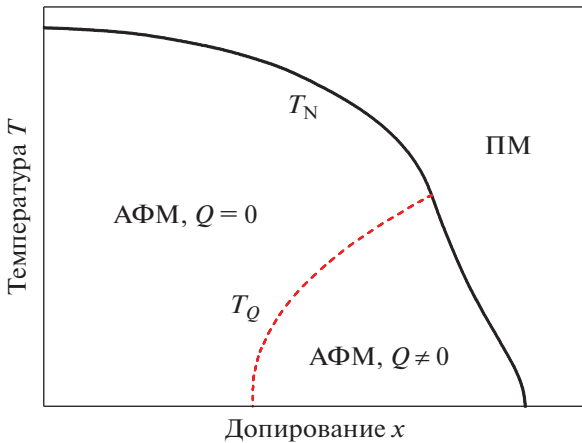


Рис. 13. Фазовая диаграмма модели (14) при $r \neq 0$, полученная в приближении среднего поля. При построении фазовой диаграммы учитывались только однородные состояния [97].

воположность Q_0 , абсолютная величина которого порядка величины вектора обратной решетки, вектор Q мал: $|Q| \sim |\Delta|/v_F \ll |Q_0|$.

Таким образом, параметр порядка Δ описывает несоизмеримую волну спиновой плотности, в которой вектор антиферромагнетизма медленно меняется в пространстве с длиной волны, равной $2\pi/|Q|$. Отметим, что рассматриваемая фаза аналогична фазе Фулде–Феррелла–Ларкина–Овчинникова (ФФЛО) для сверхпроводника в магнитном поле [122, 123].

Равновесные характеристики системы могут быть получены путем вычисления термодинамического потенциала $\Omega = -\text{Tr}[\ln(\exp(-H'/T))]$. В приближении среднего поля гамильтониан (14) является квадратичным по электронным операторам, что дает возможность достаточно легко найти спектр квазичастиц и вычислить термодинамический потенциал. Минимизация Ω позволяет вычислить Δ и Q как функции химпотенциала и температуры при заданном уровне допирования x . Нам также понадобится дополнительный параметр $r = N_r/2N_m$, характеризующий соотношение между плотностью состояний электронов резервуара (c) и зон a и b .

Также мы определяем температуру Нееля $T_N(x)$ при заданном x как минимальную температуру, при которой $\Delta = 0$. Кроме того, путем исследования зависимости $Q(x, T)$, мы определяем кривую $T_Q(x)$, которая разделяет соизмеримую и несоизмеримую антиферромагнитные фазы. В результате, мы получаем фазовую диаграмму модели в плоскости x – T .

Фактически вид фазовой диаграммы зависит от единственного безразмерного параметра r , который определяет долю электронов резервуара от полного числа электронов на уровне Ферми. При

$r \neq 0$ фазовая диаграмма схематически представлена на рис. 13. При $r = 0$, кривая $T_Q(x)$ начинается в точке $(x = 0, T = 0)$, т.е. в отсутствие немагнитных электронов при нулевой температуре несоизмеримая антиферромагнитная фаза становится выгодной при сколь угодно малом допировании.

3.1.2. Неустойчивость однородного состояния

Проведем теперь анализ устойчивости однородного состояния, рассматривая свободную энергию системы как функцию допирования. Типичная кривая $F(x, T=0)/\mathcal{F}_0$, где $\mathcal{F}_0 = N_m \Delta^2 \mathcal{V}$, рассчитанная при $r = 0.3$, представлена на рис. 14, где также показаны зависимости $\Delta(x, 0)$ и $Q(x, 0)$.

Расчеты показывают, что при $r \leq 0.4$ переход по концентрации между антиферромагнитными фазами с $Q = 0$ и $Q \neq 0$ является переходом второго рода, и функции $\Delta(x, 0)$ и $Q(x, 0)$ непрерывны. При этом свободная энергия имеет отрицательную кривизну ($\partial^2 F/\partial x^2 < 0$) в некоторой области допирования, что свидетельствует о неустойчивости однородного состояния. При $r \geq 0.4$ переход между упорядоченными фазами с $Q = 0$ и $Q \neq 0$ является переходом первого рода, функции $\Delta(x, 0)$ и $Q(x, 0)$ претерпевают разрыв в некоторой точке x^* , а кривая свободной энергии имеет излом в этой точке. В этом случае однородное состояние также является неустойчивым в некоторой области допирования, содержащей в себе точку x^* . При любом значении r расслоение происходит на соизмеримую АФМ-фазу с концентрацией носителей x_1 и несоизмеримую АФМ-фазу с концентрацией x_2 . Значения концентраций x_1 и x_2 определяются построением Максвелла [41].

С ростом температуры область фазового расслоения $x_1 < x < x_2$ постепенно уменьшается и сходится на нет выше некоторого критического значения T^* . Фазовые диаграммы модели с учетом фазового расслоения, рассчитанные при двух различных значениях r , представлены на рис. 15. Область фазового расслоения ограничена на этих фазовых диаграммах штриховой кривой $T_{PS}(x)$.

3.1.3. Обсуждение результатов раздела 3.1

Мы продемонстрировали выше, что состояние с волной спиновой плотности в модели Райса [82] неустойчиво к расслоению на фазы. Это обстоятельство имеет существенные последствия для множества различных материалов, в которых нестинг поверхности Ферми ответственен за возникновение магнитного порядка. Такими материалами являются, например, сплавы хрома [96], пниктиды железа [100], двухслойный АА графен [124] и др. В заключение этого раздела мы хотели бы обсудить полученные результаты и сравнить их с опубликованными в других работах.

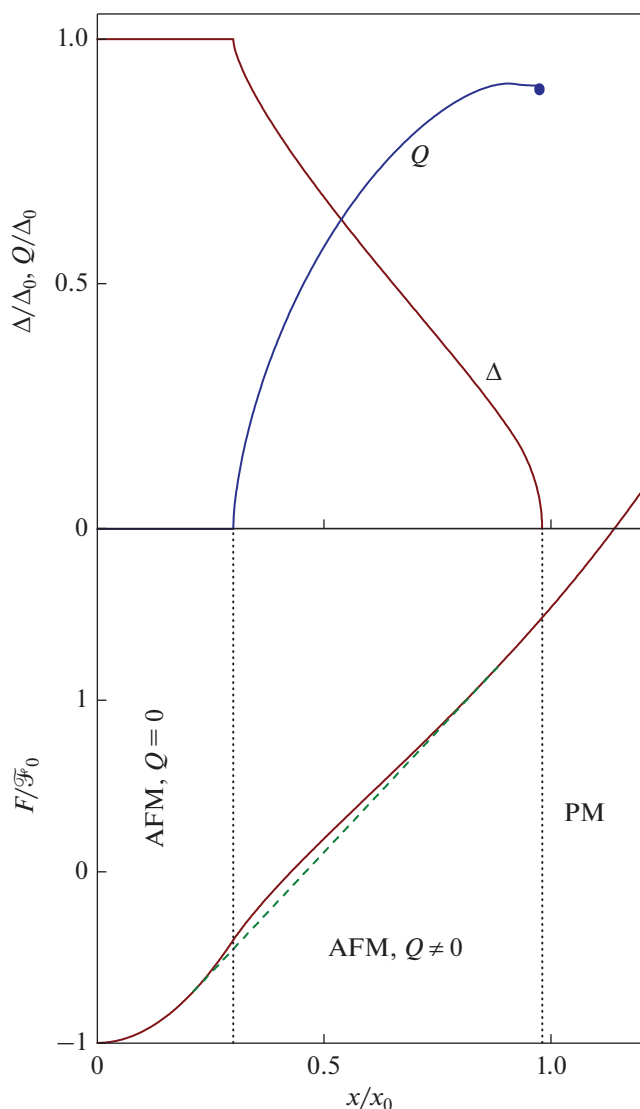


Рис. 14. АФМ щель $\Delta(x, 0)$, вектор нестинга $Q(x, 0)$ (верхняя панель), а также свободная энергия $F(x, 0)$ (нижняя панель) как функции допирования, рассчитанная при $r = 0.3$. Штриховая линия иллюстрирует энергию фазово-расслоенного состояния.

Выше мы упоминали о соответствии несоизмеримой волны спиновой плотности в модели Райса фазе ФФЛО в сверхпроводниках. Однако обычно фазовое расслоение не упоминается на фазовой диаграмме сверхпроводника с фазой ФФЛО. Это имеет простое объяснение: такие фазовые диаграммы строятся в координатах температура–магнитное поле (которое является аналогом химического потенциала для несоизмеримой волны спиновой плотности). Магнитное поле, являясь интенсивным термодинамическим параметром, не допускает фазового расслоения. Вместо этого система претерпевает фазовый переход первого рода по магнитному полю [122]. Однако в

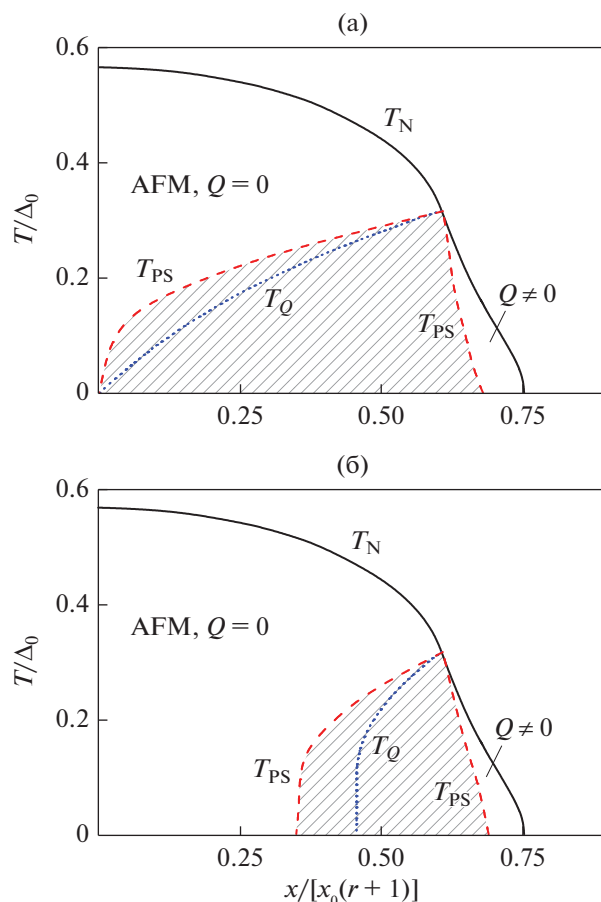


Рис. 15. Фазовая диаграмма модели (14) с учетом фазового расслоения, рассчитанная при $r = 0$ (сверху) и $r = 1$ (снизу). Область фазового расслоения (заштрихована) ограничена (красной) штриховой кривой $T_{PS}(x)$. Кривая $T_Q(x)$ внутри этой области, соответствует той, которая разделяла бы соизмеримую и несоизмеримую АФМ фазы в отсутствие фазового расслоения. Для лучшего визуального сравнения диаграмм при различных r , концентрация допирования нормирована на $x_0(1+r)$ [97].

таких системах, как холодные атомы в оптической ловушке, оказывается возможным контролировать полную спиновую поляризацию, которая является экстенсивным параметром (аналог допирования). В этом случае в системе предсказывается возникновение фазового расслоения [125].

Помимо рассматриваемого здесь параметра порядка, в литературе рассматриваются также различные пространственно-неоднородные (по абсолютной величине) параметры порядка [126–129]. Один из них обсуждали в работе [126], в которой численные результаты для двумерного ФФЛО сверхпроводника с параметром порядка типа Ларкина–Овчинникова [130] были использованы для исследования модели Райса. Предполагали [126], что при малом допировании параметр порядка в реальном пространстве формирует доменные стен-

ки. В доменных стенках параметр порядка локально обнуляется, что делает их предпочтительным местом для аккумуляции заряда, возникающего при допировании.

В реальных системах баланс между различными типами упорядочения может быть сдвинут за счет факторов, не учитываемых в рассматриваемой модели (например, анизотропии, дальнедействующего кулоновского взаимодействия и т.д.). Таким образом, возможность фазового расслоения за счет рассматриваемого здесь механизма должна приниматься во внимание при анализе экспериментальных данных.

Проделанные здесь расчеты предсказывают расслоение на две антиферромагнитные фазы. В то же время надо отметить, что свободная энергия несоизмеримой АФМ-фазы чрезвычайно близка к энергии парамагнитного состояния. В реальной ситуации существует множество факторов, которые могут привести к разрушению магнитного порядка в несоизмеримой фазе. Одним из таких механизмов является рассеяние на примесях. Действительно, широко известно, что состояние ФФЛО, аналогом которого (с математической точки зрения) является несоизмеримая АФМ-фаза, чрезвычайно чувствительна к беспорядку [131]. Расчеты показывают, что в случае, если магнитный порядок в несоизмеримой фазе будет разрушен, то фазовое расслоение тем не менее сохранится, но будет происходить между соизмеримой антиферромагнитной и парамагнитной фазами.

Имеет смысл кратко упомянуть несколько усложняющих факторов, которые не рассматриваются в настоящей модели, но характерны для практически любых реальных систем, и которые несомненно будут существенно влиять на результирующую фазовую диаграмму. В эксперименте форма Ферми поверхности отличается от сферической, и кроме того, электронные и дырочные карманы имеют различные скорости Ферми. Влияние этих факторов на фазовое расслоение требует отдельного исследования.

При рассмотрении пниктидов железа в следующем разделе мы будем учитывать эллиптичность электронных карманов и разницу в скоростях Ферми электронных и дырочных зон. Помимо этого, упомянем здесь также, что любое фазово-расслоенное состояние обладает определенной геометрией (капли, страйпы и пр.) и характеризуется определенными размерами неоднородностей. Рассматриваемая здесь модель не позволяет сделать никаких предсказаний относительно этих характеристик. В простейшем случае структура неоднородного состояния регулируется соотношением между дальнедействующим кулоновским взаимодействием электронов и поверхностной энергией границы раздела фаз. Этот вопрос будет проанализирован в разд. 4.

3.2. Фазовое расслоение в пниктидах железа

Пниктиды железа, являющиеся частным случаем железосодержащих сверхпроводников, в настоящее время представляют огромный интерес для исследователей как в связи с их высокой температурой сверхпроводящего перехода [132–134], так и благодаря богатой физике их электронной подсистемы (см., напр., обзоры [110, 135, 136]). К пниктидам железа относятся несколько семейств соединений, сходных по химическому составу и кристаллической структуре. Это такие соединения, как $RFeAsO$, где $R = La, Ce, Sm, Pr$ и др. (в литературе для них используется краткое обозначение 1111), AFe_2As_2 ($A = Ba, Sr, Ca$, обозначаются как 122) и наконец, $NaFeAs$, $LiFeAs$ и пр. (соединения типа 111). Объединяющим элементом для всех типов структур является наличие плоскостей $FeAs$, разделенных плоскостями, образованными различными атомами или группами атомов. Таким образом, как и сверхпроводящие купраты, пниктиды являются слоистыми материалами.

Исходные соединения пниктидов, упомянутые выше, могут быть допированы путем частичного или полного замещения какого-либо атома атомом с другой или той же валентностью. В результате слои $FeAs$ приобретают дырки (например, в соединениях $LaO_{1-x}F_xFeAs$ [132] или $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ [133]) или электроны (например, $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ [104] или $BaFe_{2-x}Ni_xAs_2$ [105]). В случае изовалентного замещения (в частности, при замене Fe на Ru [137, 138]), дополнительных носителей не возникает, однако изменение электронной структуры и типа основного состояния все равно происходит.

Фазовая диаграмма пниктидов во многом схожа с таковой для купратов. Родительские соединения 1111 (например, $LaFeAsO$) и 122 (типа $BaFe_2As_2$) являются антиферромагнитными металлами. При допировании температура Нееля уменьшается, и антиферромагнитное основное состояние сменяется сверхпроводящим. На фазовой диаграмме можно отметить наличие несоизмеримого антиферромагнетизма в области электронного допирования, а также несоизмеримых спиновых флуктуаций в области дырочного допирования.

Зонная структура пниктидов активно исследуется методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) [139, 140]. Эти исследования показывают, что пниктиды обладают многокомпонентной поверхностью Ферми. Исходные соединения имеют несколько дырочных и электронных карманов, расположенных вблизи высокосимметричных точек зоны Бриллюэна. Схожие результаты дают и первопринципные расчеты [141–143]. Так, на рис. 16 представлена поверхность Ферми пниктида типа 122 [142].

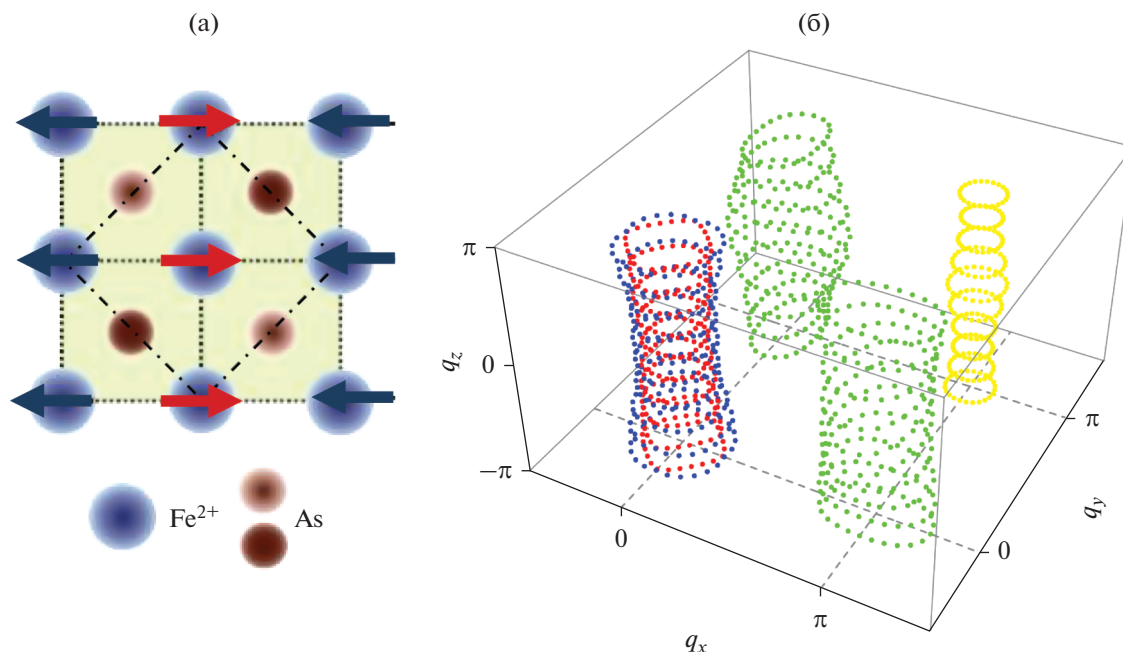


Рис. 16. (а) Плоскость FeAs. Атомы Fe образуют квадратную решетку. Однако атомы As расположены поочередно над и под плоскостью, образованной атомами Fe. В результате, истинная элементарная ячейка пниктидов содержит два атома Fe и два атома As, она изображена штрих-пунктирной линией. Стрелками показаны направления спинов в антиферромагнитной фазе пниктидов [110]. (б) Поверхность Ферми пниктидов типа 122 [142]. Результаты представлены в расширенной зоне Бриллюэна (см. текст).

Видно, что поверхность Ферми является квази-двумерной — ее форма слабо зависит от компоненты импульса, перпендикулярной слоям железа. Всего имеется 5 карманов: 3 дырочных, 2 из которых расположены вблизи точки $(0, 0)$, один — вблизи точки (π, π) (в единицах $1/a$, a — постоянная решетки) и 2 электронных кармана, расположенных вблизи точек $(\pi, 0)$ и $(0, \pi)$.

Отметим, что представленная поверхность Ферми изображена в т.н. расширенной зоне Бриллюэна, которая соответствует элементарной ячейке, содержащей один атом железа (пунктирные линии на рис. 16а). Реальная элементарная ячейка пниктидов в два раза больше по объему и содержит 2 атома железа (штрих-пунктирная линия).

При описании пниктидов теоретики используют в основном два различных подхода (помимо первопринципных расчетов), один из которых можно условно назвать феноменологическим [87, 88, 90, 98], а другой — микроскопическим [89, 93, 144]. В феноменологическом подходе рассматриваются модели пниктидов, в которых считаются заданными поверхность Ферми и скорости Ферми для всех карманов. При этом чаще всего пренебрегают зависимостью поверхности Ферми от импульса, перпендикулярного слоям FeAs, а компоненты поверхности Ферми аппроксимируются простыми фигурами типа круга и/или эллипса. Именно такой подход будет здесь

использоваться нами. В микроскопическом подходе чаще всего используют многозонные модели Хаббарда, в которых основными компонентами являются d -электроны железа. Параметры моделей, такие как амплитуды перескоков, хаббардовское U и параметр Хунда J_H , подбирают так, чтобы рассчитанная поверхность Ферми соответствовала экспериментально наблюдаемой.

При любом подходе роль нестинга в формировании антиферромагнетизма в пниктидах считается общепризнанной. В пользу этого прежде всего свидетельствует то, что данный механизм правильно предсказывает тип антиферромагнетизма исходных пниктидов. Еще одним аргументом является экспериментальное наблюдение несоизмеримой фазы в некоторых допированных соединениях. Наконец, в отличие, например, от купратов или манганитов, исходные соединения которых являются моттовскими диэлектриками, недопированные пниктиды являются металлами, это говорит о том, что электрон—электронное взаимодействие в них не является сильным (см., однако, обсуждение по этому поводу в работе [110]). Это, в свою очередь, свидетельствует об адекватности использования моделей типа Райса для данных соединений.

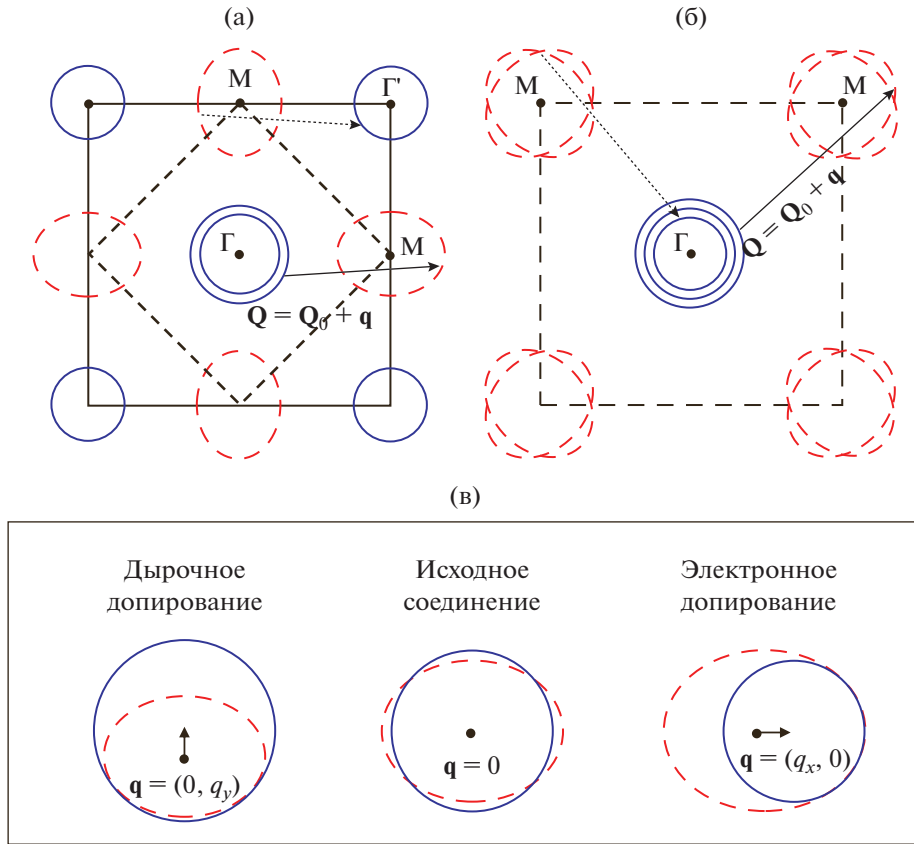


Рис. 17. Поверхность Ферми модели пниктидов в расширенной (а) и истинной (б) зоне Бриллюэна. Всего имеется три дырочных (сплошные кривые) и два электронных (штриховые кривые) кармана. Дырочные карманы имеют форму круга, а электронные – эллипса. В расширенной зоне Бриллюэна, два дырочных кармана центрированы вокруг точки $(0, 0)$, а один карман расположен вокруг точки $(\pi/a, \pi/a)$. Электронные компоненты поверхности Ферми расположены вокруг точек $(0, \pi/a)$ и $(\pi/a, 0)$. В истинной зоне Бриллюэна оба этих кармана располагаются в углу зоны Бриллюэна. Стрелками показаны возможные векторы нестинга. (в) Типы нестинга при различном допировании [98].

3.2.1. Модельный гамильтониан пниктидов

Сформулируем теперь электронную модель пниктидов. Прежде всего мы пренебрежем зависимостью энергий квазичастиц от импульса, перпендикулярного слоям FeAs, т.е. будем рассматривать двумерную модель. Поверхность Ферми состоит из трех дырочных и двух электронных карманов. Мы будем считать, что дырочные компоненты имеют форму круга, а электронные – эллипса (см. рис. 17), что в достаточно хорошей степени соответствует эксперименту [144]. В расширенной зоне Бриллюэна два дырочных кармана центрированы вокруг $\Gamma = (0, 0)$ точки, а один карман расположен вокруг точки $\Gamma' = (\pi/a, \pi/a)$. Электронные компоненты Ферми поверхности расположены вокруг точек $(0, \pi/a)$ и $(\pi/a, 0)$.

Как и раньше, запишем гамильтониан модели в виде суммы $H = H_0 + H_{int}$, где одночастичная часть имеет вид:

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}\lambda\sigma} \epsilon_{\lambda\mathbf{k}}^h a_{\mathbf{k}\lambda\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\lambda\sigma} \epsilon_{\lambda\mathbf{k}}^e b_{\mathbf{k}\lambda\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}\lambda\sigma}, \quad (19)$$

Здесь $a_{\mathbf{k}\lambda\sigma}^\dagger, a_{\mathbf{k}\lambda\sigma}$ ($b_{\mathbf{k}\lambda\sigma}^\dagger, b_{\mathbf{k}\lambda\sigma}$) – операторы рождения и уничтожения квазичастиц в дырочных (электронных) зонах $\lambda = 1, 2, 3$ ($s = 1, 2$) с дисперсиями $\epsilon_{\lambda\mathbf{k}}^h$ ($\epsilon_{\lambda\mathbf{k}}^e$).

Мы предполагаем, что вблизи поверхности Ферми все зоны обладают квадратичной дисперсией. Электронные компоненты поверхности Ферми эллиптические. Примем, что вблизи поверхности Ферми дисперсия электронных зон имеет вид $\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}_0}^e = \epsilon(k_x, k_y), \epsilon_{2\mathbf{k}+\mathbf{Q}'_0}^e = \epsilon(k_y, k_x)$, где

$$\epsilon(k_x, k_y) = \frac{v_F^e k^2}{2k_F} - \frac{v_F^e k_F}{2} + \frac{\alpha v_F^e}{k_F} (k_y^2 - k_x^2) - \mu.$$

Здесь v_F^e – скорости Ферми для электронных зон, усредненных по поверхности Ферми. Центры электронных карманов находятся в точках $\mathbf{Q}_0 = (\pi/a, 0)$ и $\mathbf{Q}'_0 = (0, \pi/a)$. Отметим, что в общем случае скорости Ферми неодинаковы для различных листов. Параметр α определяет эллиптич-

ность электронных карманов. Положительные α соответствуют рис. 17. В этом случае главные оси эллипсов направлены к точке $\Gamma = (0, 0)$. Если $\alpha < 0$, то эллипсы должны быть повернуты на 90° вокруг своих центров.

В силу многокомпонентной структуры поверхности Ферми, гамильтониан взаимодействия H_{int} в общем случае должен включать множество членов, описывающих попарное взаимодействие между носителями заряда в различных зонах. Однако, поскольку мы интересуемся только свойствами волны спиновой плотности, то большинство этих членов мы можем отбросить, ибо они не ответственны за возникновение антиферромагнитного фазового перехода. Поэтому мы сразу можем отбросить члены, описывающие взаимодействие как электронных компонент друг с другом, так и дырочных компонент друг с другом.

Из эксперимента известно [110], что магнитный порядок в пниктидах имеет полосчатую, страйповую, структуру, такую, что магнитный момент осциллирует вдоль одной кристаллической оси, оставаясь неизменным вдоль другой оси. В общем случае носители заряда в каждой дырочной зоне взаимодействуют с таковыми в каждой электронной зоне. Однако для того чтобы воспроизвести страйповую магнитную структуру, достаточно связать одну дырочную зону с одной электронной [87]. Например, осцилляции магнитного момента вдоль оси x возникают при взаимодействии квазичастиц в дырочной зоне 1 с квазичастицами в электронной зоне 1, или квазичастиц в дырочной зоне 3 с квазичастицами в электронной зоне 2 (см. сплошные и пунктирные стрелки на рис. 16). В обоих случаях векторы нестинга будут слабо отличаться друг от друга и будут примерно (точно, в случае соизмеримой АФМ фазы) равны $\mathbf{Q}_0 = (\pi/a, 0)$. Мы будем считать для простоты, что только одна электронная и одна дырочная зоны формируют АФМ-порядок. Положим, что это зоны ϵ_1^h и ϵ_1^e , и взаимодействие между ними является существенным для формирования магнитного порядка. Остальными членами в операторе взаимодействия можно пренебречь. Как мы покажем ниже, даже такая простая модель пниктидов позволяет правильно описать экспериментальные данные по соизмеримой и несоизмеримой АФМ-фазе, а также фазовое расслоение.

Исходя из этих соображений, для нас теперь будет удобней разбить полный гамильтониан модели на магнитную часть H_m и немагнитную

часть (“резервуар”) H_r . В результате будем иметь $H = H_m + H_r$:

$$H_m = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left[\epsilon_{1\mathbf{k}}^h a_{\mathbf{k}1\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}1\sigma} + \epsilon_{1\mathbf{k}}^e b_{\mathbf{k}1\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}1\sigma} \right] + \frac{V_1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}1\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}1\sigma} b_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}1\sigma'}^\dagger b_{\mathbf{k}'1\sigma'}, \quad (20)$$

$$H_r = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left[\sum_{\lambda=2,3} \epsilon_{\lambda\mathbf{k}}^h a_{\mathbf{k}\lambda\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda\sigma} + \epsilon_{2\mathbf{k}}^e b_{\mathbf{k}2\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}2\sigma} \right].$$

В этих уравнениях N – число атомов Fe в одном слое, $V_1 > 0$ – константа взаимодействия между зонами $\epsilon_{1\mathbf{k}}^e$ и $\epsilon_{1\mathbf{k}}^h$ (мы рассматриваем предел сильно экранированного кулоновского взаимодействия, когда V_1 не зависит от импульса). Ниже мы будем называть эти зоны магнитными. Зоны $\epsilon_{2\mathbf{k}}^h$, $\epsilon_{3\mathbf{k}}^h$ и $\epsilon_{2\mathbf{k}}^e$ мы будем называть немагнитными, поскольку в рассматриваемой модели они не дают вклада в формирование магнитного порядка.

Модель (20) является обобщением модели Райса, которую рассматривали в предыдущем разделе. Единственное существенное отличие данной модели от гамильтониана Райса (14) заключается в том, что Ферми поверхность одной из магнитных зон является эллиптической, что делает невозможным идеальный нестинг при любом допировании.

3.2.2. Несоизмеримая АФМ-фаза

Мы будем исследовать гамильтониан (20) в приближении среднего поля, действуя так же, как и в предыдущем разделе. Условие применимости приближения является неравенство $\Delta/\epsilon_F \ll 1$. АФМ-параметр порядка имеет вид:

$$\Delta = \frac{V_1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} \langle a_{\mathbf{k}1\sigma}^\dagger b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}1-\sigma} \rangle, \quad (21)$$

вектор нестинга \mathbf{Q} равен $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_0 + \mathbf{q}$. Когда $\mathbf{q} = 0$, АФМ-фаза является соизмеримой. Если \mathbf{q} мало, но отлично от нуля, мы имеем несоизмеримую АФМ-фазу, при которой вектор антиферромагнетизма медленно поворачивается в пространстве.

Отметим, что различные компоненты Ферми поверхности имеют, вообще говоря, различный орбитальный состав (суперпозиции p -электронов As и d -электронов Fe) [139, 142]. Более выгодным является спаривание тех частей поверхности Ферми, орбитальный состав которых является схожим. В нашем подходе это обстоятельство может быть эффективно учтено, если сделать константу связи зависящей от импульса. Такое обобщение привело бы к ярко выраженной зависимости параметра порядка от импульса, что могло бы повлиять на температуру магнитного перехода, а также на структуру несоизмеримой фазы. Однако надежный расчет такой импульсной зависимости V_1 является сложной задачей, далеко выходящей за рамки настоящего рассмотрения. Более того,

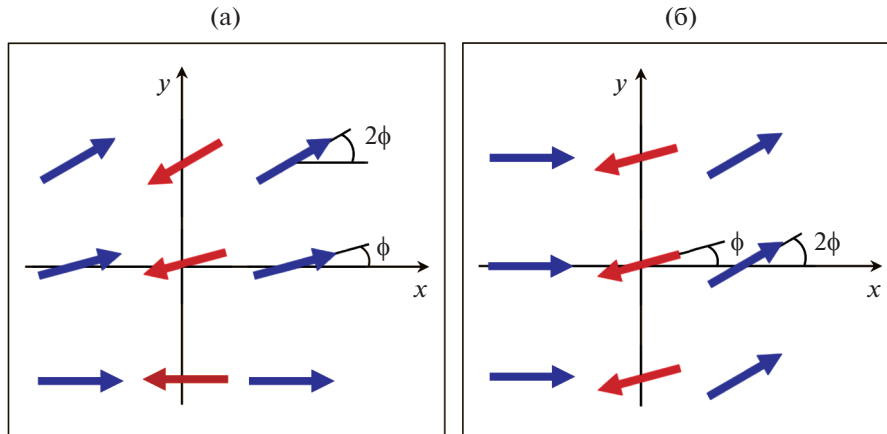


Рис. 18. Спиновая структура несоизмеримой АФМ фазы. В случае $\alpha > 0$, панель (а) соответствует дырочному допированию ($x < 0$), панель (б) — электронному ($x > 0$). Если же $\alpha < 0$, то панель (а) соответствует электронному допированию, а панель (б) — дырочному [98].

до тех пор, пока вариации V_1 не слишком большие, они не смогут качественно повлиять на фазовое расслоение — основной предмет нашего исследования. Поэтому мы будем считать здесь V_1 константой.

Вектор намагниченности, соответствующий АФМ-параметру порядка Δ , лежит в плоскости xu . В случае соизмеримой фазы, в реальном пространстве наблюдается страйповая структура. Именно направление векторов намагниченности атомов железа в узлах решетки остается неизменным на линии, перпендикулярной вектору нестинга \mathbf{Q}_0 . Однако при движении вдоль \mathbf{Q}_0 направление намагниченности меняется на противоположное при переходе от одного соседнего атому к другому. Для несоизмеримой фазы такая страйповая структура медленно вращается в плоскости xu : полярный угол $\phi(\mathbf{R})$, описывающий направление намагниченности на узле \mathbf{R} , равен $(\mathbf{q}\mathbf{R})$, см. рис. 18.

Дальнейшее рассмотрение проводится в приближении среднего поля в соответствии с той же процедурой, которую использовали выше для модели Райса. В частности, посредством минимизации термодинамического потенциала Ω находятся выражения для параметра порядка Δ и вектора нестинга \mathbf{Q} при фиксированном уровне допирования x . Так же, как и выше, можно ввести параметры x_0 и r : x_0 определяет характерный уровень допирования, разрушающий антиферромагнитный порядок, параметр r есть отношение плотностей состояний электронов в немагнитных и магнитных зонах.

Проведенный анализ выявил, что уравнения самосогласования имеют решения только при параметре эллиптичности α , меньшем некоторого критического значения α_0 .

Кривые $\Delta(x)$ и $q(x)$, вычисленные при $r = 1$ и двух различных значениях α , показаны на рис. 19. При $|x| < x_1^*$, где критическое допирование x_1^* за-

висит от параметров модели, весь дополнительный заряд, появляющийся при допировании, уходит в немагнитные зоны. В результате параметр порядка не зависит от x , $\Delta(x) = \Delta_0$, $q(x) = 0$. В таком режиме система находится в соизмеримой АФМ-фазе. Когда $|x| = x_1^*$, химпотенциал касается дна (верха, если $x < 0$) верхней (нижней) магнитной зоны. При дальнейшем допировании, электроны (дырки) появляются в зоне $E_k^{(2)}$ ($E_k^{(1)}$). Антиферромагнитный параметр порядка становится несоизмеримым [118, 122], $\mathbf{q} \neq 0$. Переход в несоизмеримую фазу может быть как первого, так и второго рода, в зависимости от параметров α и r .

Электронное допирование ($x > 0$) во многих отношениях схоже с дырочным ($x < 0$) благодаря электрон-дырочной симметрии. При этом функции $\Delta(x)$ и $q(x)$ не зависят от знака α . Однако направление вектора $\mathbf{q}(x)$ зависит как от знака α , так и от типа допирования. Когда $\alpha > 0$, вектор $\mathbf{q}(x)$ параллелен оси x при электронном допировании и оси y в случае дырочного допирования. В случае $\alpha < 0$ ситуация прямо противоположная (см. рис. 18).

3.2.3. Особенности фазового расслоения в пниктидах

Как и для модели Райса, мы проводим исследование устойчивости однородного состояния путем анализа зависимости свободной энергии системы от допирования. При этом соответствующие кривые в целом аналогичны изображенным на рис. 14 и демонстрируют возможность фазового расслоения в определенной области параметров модели.

Область допирования, в которой существует фазовое расслоение, максимальна при $\alpha = 0$. В этом случае рассматриваемая модель аналогична двумерной модели Райса [82], трехмерный аналог

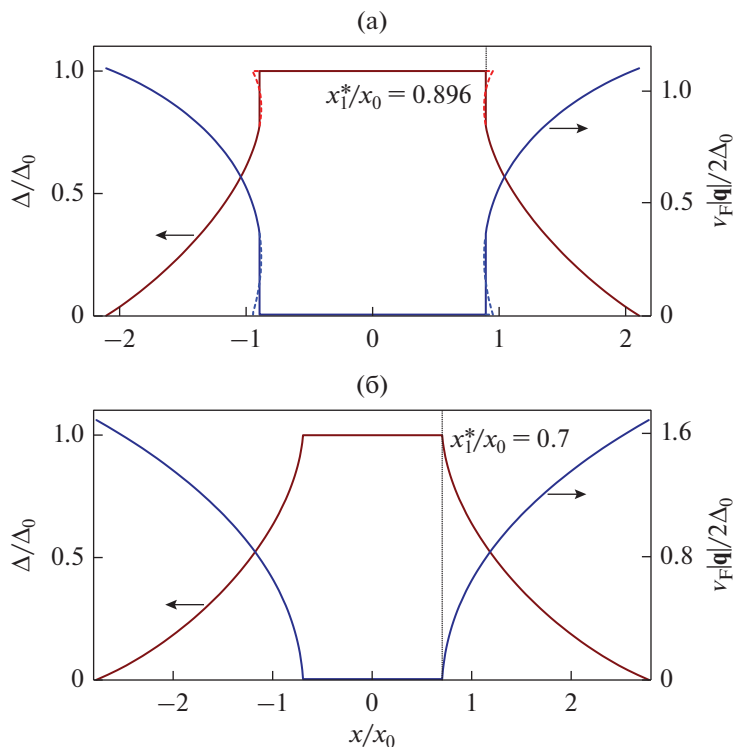


Рис. 19. Зависимости параметра порядка Δ и вектора нестинга $|\mathbf{q}|$ от допирования x , рассчитанные при $r = 1$. (а) Параметр $\bar{\alpha} = \alpha\varepsilon_F/\Delta_0 = 0.1$. Фазовый переход между соизмеримой и несоизмеримой АФМ фазами является переходом первого рода: значения Δ и $|\mathbf{q}|$ меняются скачком при $x = x_1^*$. Пунктирными кривыми показаны функции Δ и $|\mathbf{q}|$ метастабильного состояния. (б) Параметр $\bar{\alpha} = 0.6$. Фазовый переход между соизмеримой и несоизмеримой АФМ фазами является переходом второго рода [98].

которой рассматривали выше. Область существования фазового расслоения непрерывно сужается с ростом α и полностью исчезает при некотором критическом значении α .

Полученные результаты проиллюстрированы на фазовой диаграмме модели в плоскости $(x, \bar{\alpha})$ (рис. 20). Эта диаграмма рассчитана при $r = 1$. Она остается качественно такой же при любых $r \neq 0$.

Отметим здесь неожиданное поведение границы раздела антиферромагнитной и парамагнитной (ПМ) фаз. А именно, линия раздела между несоизмеримой АФМ-фазой и ПМ-фазой (переход второго рода, сплошная кривая на рис. 20) тянется слева направо, тогда как все остальные границы раздела ведут себя противоположным образом. Иными словами, область допирования, в которой существует антиферромагнетизм, увеличивается с ростом параметра эллиптичности α . Чтобы понять эту особенность, нужно иметь в виду, что качество нестинга контролируется не только параметром α , но также и параметром μ (или x). Параметр α определяет форму электронного кармана, в то время как μ (или допирование) определяет относительный размер дырочных и электронных карманов. Таким образом, при большем допировании относительные размеры электрон-

ных и дырочных карманов сильно разнятся, но в то же время они могут лучше совмещаться при большей эллиптичности электронной компоненты поверхности Ферми.

3.2.4. Обсуждение результатов раздела о пниктидах

Итак, основным результатом, полученным в этом разделе, является предсказание электронного фазового расслоения в пниктидах железа в определенной области допирования. Неоднородное состояние является смесью соизмеримой и несоизмеримой АФМ-фаз с различными концентрациями электронов. Фазовое расслоение в железо-содержащих сверхпроводниках экспериментально наблюдали во множестве работ [101–104, 106]. Например, неоднородное состояние, являющееся смесью соизмеримых антиферромагнитных и немагнитных (сверхпроводящих при низких температурах) доменов с характерными размерами ~ 65 нм наблюдали в соединениях $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ (дырочное допирование) в работе [101]. Наше рассмотрение показывает, что второй фазой должна быть несоизмеримая АФМ-фаза, а не парамагнитная фаза. Однако предложенный механизм

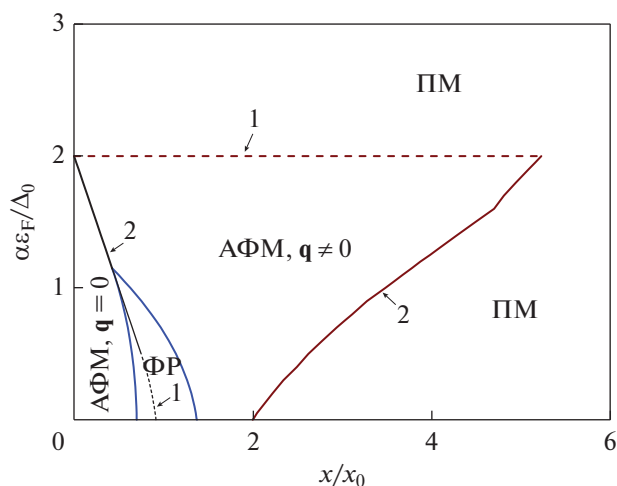


Рис. 20. Фазовая диаграмма модели пниктидов в плоскости $(x, \bar{\alpha})$ при $r = 1$. Показана только область $\alpha > 0$. Диаграмма симметрична при замене $x \rightarrow -x$ и/или $\alpha \rightarrow -\alpha$. Пунктирные линии раздела фаз соответствует переходу первого рода, а сплошные линии – переходу второго рода. Тонкие (как пунктирные, так и сплошные) кривые внутри области фазового расслоения (ФР) показывают, где проходила бы граница раздела между соизмеримой и несоизмеримой АФМ фазами в отсутствие фазового расслоения. ПМ – парамагнитная фаза [98].

фазового расслоения в целом может соответствовать наблюдениям, описанным в работе [101]. Как мы упоминали выше, свободные энергии несоизмеримой АФМ и парамагнитной фаз близки друг к другу. Несоизмеримая АФМ-фаза может быть разрушена по различным причинам, которые не учитываются в рассматриваемой модели, например, из-за наличия беспорядка. В этом случае фазовое расслоение будет возникать между соизмеримой АФМ и парамагнитной фазами.

Мы не исследовали здесь механизмы, определяющие геометрию неоднородностей и их характерные размеры. Этот вопрос будет рассмотрен в следующем разделе. Отметим только, что электронные концентрации в расслоенных фазах различны. Следовательно, неоднородности должны быть заряжены, и необходимо учитывать дальнедействующее кулоновское отталкивание. Характерные размеры неоднородностей могут определяться конкуренцией между кулоновской энергией и поверхностной энергией раздела фаз. В простейшем случае структура неоднородностей соответствует каплям одной фазы, помещенным в матрицу другой фазы. Однако, в зависимости от свойств системы, возможны и другие геометрии, такие как чередующиеся слои различных фаз, страйповые структуры, и т.д. [145–148]. Наличие беспорядка также влияет на структуру неоднородного состояния.

Как это следует из фазовой диаграммы, представленной на рис. 20, чем меньше параметр эл-

липтическойности электронных карманов α , тем шире область фазового расслоения. Щель Δ_0 увеличивается с ростом константы взаимодействия V_1 . Следовательно, чем сильнее взаимодействие дырочных и электронных компонент поверхности Ферми, тем шире область фазового расслоения, поскольку $\bar{\alpha} \sim \alpha/\Delta_0$.

Несоизмеримая АФМ-фаза с вектором \mathbf{q} , перпендикулярным \mathbf{Q}_0 , была экспериментально обнаружена в соединениях $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ (электронное допирование) в работах [149–151]. Измеренное значение $|\mathbf{q}|$ было порядка 0.02–0.03 (в единицах $1/a$) при концентрациях $0.056 < x < 0.06$. Такие значения x и $|\mathbf{q}|$, а также направление вектора \mathbf{q} (соответствующее $\alpha < 0$ в нашей модели) хорошо описываются рассматриваемой здесь теорией.

Ближний несоизмеримый АФМ-порядок был описан в работе [152], исследующей электронно-допированные соединения $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$. В целом надо быть осторожными при интерпретации этого эксперимента в рамках нашей модели, поскольку в работе [152] наблюдали короткодействующие антиферромагнитные корреляции, тогда как мы имеем дело с дальним порядком. Отметим, однако, что измеренный вектор \mathbf{q} был перпендикулярен \mathbf{Q}_0 , что соответствует отрицательным α . Спиновые флуктуации со двоянным пиком на значениях импульса $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_0 \pm \mathbf{q}$ были экспериментально измерены в работах [153, 154] при исследовании дырочно-допированных соединений $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ в широкой области допирования. В этих измерениях вектор \mathbf{q} оказался параллелен \mathbf{Q}_0 , что, опять-таки, соответствует $\alpha < 0$ в нашей модели.

Отметим, что в общем случае все электронные и все дырочные компоненты поверхности Ферми взаимодействуют друг с другом. Каждая i -ая пара таких взаимодействующих карманов характеризуется своим вектором нестинга \mathbf{Q}_i , константой взаимодействия V_i и параметром “денестинга” α_i . Однако i -ое взаимодействие дает вклад в формирование АФМ порядка, только если V_i превосходит некоторое критическое значение. Все остальные карманы не дают вклада в “магнитное” взаимодействие и формируют резервуар. Вполне вероятно, что среди различных пниктидов железа существуют системы с такими резервуарами. Однако существование резервуара не является необходимым условием для формирования несоизмеримой АФМ-фазы и фазового расслоения.

Мы ограничились рассмотрением только одного типа взаимодействия, но показали, что даже такой упрощенный сценарий способен описать экспериментально наблюдаемый тип АФМ-порядка, как соизмеримого, так и несоизмеримого типа. “Включение” дополнительных взаимодействий может быть рассмотрено в будущем, если несоизмеримая АФМ-фаза с другим типом сим-

метрии будет обнаружена в эксперименте. Отметим, однако, что полученные здесь результаты качественно останутся неизменными.

Итак, мы продемонстрировали, что достаточно простая модель пниктидов (упрощенная форма Ферми поверхности, не учитываются орбитальные степени свободы и т.д.) оказывается способной описать существование фазового расслоения в этих соединениях в режиме слабого взаимодействия, т.е. в отсутствие сильных электронных корреляций. Это является важным выводом для интерпретации экспериментальных данных о неоднородных состояниях в пниктидах железа: доказывает, что чисто электронные модели с умеренной константой взаимодействия оказываются способными объяснить явление фазового расслоения в этих соединениях.

4. СТРУКТУРА НЕОДНОРОДНЫХ СОСТОЯНИЙ

В предыдущих разделах мы ограничивались исследованием устойчивости однородного состояния. Такое исследование заключается в вычислении свободной энергии системы F как функции допирования n в рамках той или иной микроскопической модели. Наличие у свободной энергии отрицательной кривизны или точки излома сигнализирует о неустойчивости однородного состояния и возникновении фазового расслоения в некоторой области допирования. Область концентраций $n_1 < n < n_2$, в которой реализуется неоднородное состояние, определяли с помощью построения Максвелла [41]. Расслоение происходит на фазу 1 с концентрацией n_1 и объемной долей $1-p = (n_2 - n)/(n_2 - n_1)$, и фазу 2 с концентрацией n_2 и объемной долей $p = (n - n_1)/(n_2 - n_1)$. Свободная энергия фазово-расслоенного состояния равна $F_{PS} = (1-p)F(n_1) + pF(n_2)$. Концентрации n_1 и n_2 находят путем минимизации этого выражения по n_1 и n_2 .

Такой подход не позволяет сказать ничего определенного о структуре неоднородного состояния. Из эксперимента известно, что геометрия расслоенных фаз может быть различной. Например, в манганитах при малом допировании наблюдается капельная структура неоднородного состояния: ферромагнитные околосферические области нанометровых размеров находятся в антиферромагнитной матрице [8–10]. В тех же манганитах, но уже при допировании вблизи $x = 1/2$, наблюдаются ферромагнитные капли, но в зарядово и орбитально-упорядоченной диэлектрической матрице [20]. Схожие структуры наблюдаются в пниктидах железа [100]. Помимо капель, в манганитах [21–23], так же, как и в купратах [155, 156], наблюдаются полосчатые, страйповые, структуры.

Отметим, что расслоенные фазы имеют различную концентрацию электронов. Следовательно, неоднородности должны быть заряжены, и

для корректного описания такой неоднородной фазы необходимо принять во внимание дальнотействующее кулоновское отталкивание.

4.1. Геометрия неоднородностей

В этом разделе рассмотрим, как меняются правила Максвелла для определения равновесных концентраций расслоенных фаз при учете дальнотействующего кулоновского отталкивания между неоднородностями. Будем следовать здесь работам [146, 147] и учитывать результаты расчетов поверхностной энергии раздела фаз в каждом конкретном случае [32, 40, 145, 157].

Предположим, что нам известна свободная энергия системы как функция числа частиц N и объема V . В термодинамическом пределе мы можем написать $F = Vf(n)$, где $n = N/V$ – концентрация электронов, f – свободная энергия единицы объема. В неоднородном состоянии система состоит из фазы 1 с концентрацией n_1 и объемом V_1 , и фазы 2 с концентрацией n_2 и занимающей объем $V_2 = V - V_1$. Пусть объемная доля фазы 2 равна $p = V_2/V$. Тогда концентрации n_1 , n_2 и p связаны между собой соотношением $(1-p)n_1 + pn_2 = n$. Свободная энергия фазово-расслоенного состояния, приходящаяся на единицу объема, равна

$$f_{PS} = (1-p)f(n_1) + pf(n_2) + e_{int}(n_1, n_2),$$

где e_{int} – плотность энергии, которая определяется взаимодействием фаз 1 и 2 друг с другом. Ее можно представить в виде суммы $e_{int} = e_c + e_s$, где e_c – кулоновская энергия взаимодействия фаз, e_s – поверхностная энергия. Последнюю можно представить в виде $e_s = \sigma S/V$, где S – общая площадь раздела фаз, σ – поверхностное натяжение. Рассмотрим сначала кулоновский вклад в e_{int} .

4.1.1. Кулоновская энергия неоднородного состояния в приближении Вигнера–Зейтца

Кулоновская энергия существенно зависит от геометрии неоднородностей в фазово-расслоенном состоянии. Во многих случаях в системе имеются конечного размера домены одной из фаз, находящиеся в окружении другой фазы. Пусть для определенности это будут домены фазы 2. В изотропном случае естественно моделировать такие домены в виде сфер, упорядоченно расположенных в матрице из фазы 1. Число таких сфер N_s и их радиус R связаны с полным объемом фазы 2 соотношением $4\pi R^3/3 = V_2/N_s$. Следуя работам [146, 147], мы рассчитываем кулоновскую энергию системы в приближении Вигнера–Зейтца [158].

В этом приближении плотность кулоновской энергии неоднородной системы равна плотности энергии сферической ячейки Вигнера–Зейтца. Последняя состоит из двух вложенных одна в дру-

гою сфер, с центрами в начале координат. Внутренняя сфера соответствует фазе 2 и имеет радиус R . Пространство, ограниченное внутренней и внешней сферами, заполнено фазой 1. Радиус внешней сферы (ячейки Вигнера–Зейтца) выбирается так, чтобы ее объем равнялся объему всей системы, поделенному на N_s : $4\pi R_{WS}^3/3 = V/N_s$. Нетрудно видеть, что радиусы R и R_{WS} связаны между собой соотношением $R = p^{1/3}R_{WS}$.

Плотность заряда в фазе 2 равна $p_2 = -e(n_2 - n) = -e(1 - p)(n_2 - n_1)$, где мы учли заряд, создаваемый положительно заряженными ионами, который мы считаем равномерно распределенным по всему образцу. Аналогично, для плотности заряда в фазе 1 имеем $p_1 = -e(n_1 - n) = ep(n_2 - n_1)$. Нетрудно убедиться в том, что полный заряд в ячейке Вигнера–Зейтца, как и должен быть, равен нулю. Заряд, помещенный в рассматриваемую неоднородную систему, будет экранироваться. При этом будем считать, что системе в целом можно приписать некоторую диэлектрическую проницаемость ϵ , которую будем считать пространственно однородной [146, 147] и одинаковой как в фазе 1, так и в фазе 2. Кроме того, будем считать, что заряд в фазах 1 и 2 распределен равномерно. Последнее предположение оправданно, если характерный размер неоднородностей не сильно превышает характерную длину экранировки заряда. Можно показать, в частности, что для манганитов величина R составляет 1–3 периода решетки. При этом длина экранировки есть величина того же порядка, так что предположение об однородном распределении заряда внутри неоднородностей является оправданным.

В случае, когда заряд внутри фаз 1 и 2 распределен равномерно, нетрудно рассчитать создаваемое им поле E внутри ячейки Вигнера–Зейтца, решая уравнения Пуассона. Интегрируя $\epsilon E^2/8\pi$ по объему ячейки, получаем в результате выражение для плотности кулоновской энергии

$$e_C = \frac{2\pi(n_2 - n_1)^2 R^2}{5\epsilon} p \left(2 - 3p^{\frac{1}{3}} + p \right). \quad (22)$$

Плотность поверхностной энергии равна $e_s = 3p\sigma/R$. Характерный размер неоднородностей R определяется минимизацией полной энергии взаимодействия фаз $e_{tot} = e_C + e_s$. Это дает:

$$\bar{R} = \left[\frac{15\epsilon\sigma}{4\pi e^2 (n_2 - n_1)^2 \left(2 - 3p^{\frac{1}{3}} + p \right)} \right]^{1/3}, \quad (23)$$

$$\bar{e}_{tot} = \left[\frac{e^2 (n_2 - n_1)^2 \sigma^2}{\epsilon} \right]^{1/3} u(p), \quad (24)$$

где черта над R и e_{tot} означает, что соответствующая величина соответствует минимуму энергии, а функция $u(p)$ равна

$$u(p) = 3 \left(\frac{9\pi}{10} \right)^{1/3} p \left(2 - 3p^{\frac{1}{3}} + p \right)^{1/3}. \quad (25)$$

Аналогично можно рассчитать энергию взаимодействия фаз и для других возможных геометрий фазово-расслоенного состояния. Рассмотрим здесь еще две возможности: домены фазы 2 неограниченные в одном и в двух направлениях. В первом случае домены моделируются цилиндрами радиуса R , упорядоченно расположенными в матрице из фазы 1. Ячейка Вигнера–Зейтца в этом случае представляет собой два центрированных цилиндра с радиусами R и $R_{WS} = R/p^{1/2}$. Во втором случае мы имеем чередующиеся плоские слои с толщинами $2R$ (фаза 2) и $2R_{WS} = 2R/p$ (фаза 1). В обоих случаях плотность энергии взаимодействия фаз можно представить в виде (24), но с различным видом функции $u(p)$. Для цилиндрических доменов и слоев имеем, соответственно:

$$u_{cyl}(p) = 3 \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1/3} p (-\ln p - 1 + p)^{1/3}, \quad (26)$$

$$u_{lay}(p) = \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1/3} [3p(1 - p)]^{2/3}.$$

При этом оптимальный радиус цилиндра и оптимальная полуширина слоя фазы 2 равны

$$\bar{R}_{cyl} = \left[\frac{2\epsilon\sigma}{\pi e^2 (n_2 - n_1)^2 (p - \ln p - 1)} \right]^{1/3}, \quad (27)$$

$$\bar{R}_{lay} = \left[\frac{3\epsilon\sigma}{4\pi e^2 (n_2 - n_1)^2 p^2 (1 - p)^2} \right]^{1/3}.$$

Формула (24) дает нам выражения для плотности энергии взаимодействия фаз как функцию концентраций n_1 и n_2 . При этом мы предполагаем, что поверхностное натяжение σ как функция n_1 и n_2 нам известна. Соответствующие вычисления можно найти в [157]. Отметим здесь, что функция $\sigma(n_1, n_2)$ довольно слабо зависит от своих аргументов. Тогда сами концентрации электронов в расслоенных фазах находятся путем минимизации полной свободной энергии.

Во всех вышеприведенных формулах предполагается, что фаза 2 разбивается на ограниченные области, помещенные в фазу 1. В случае когда объемная доля фазы 2, $p > 0.5$, естественно предположить обратное: фаза 1 находится в конечном размере доменах, помещенных в фазу 2. В этом случае в формулах $p \rightarrow 1 - p$. Изменение геометрии неоднородностей в зависимости от p проиллюстрировано на рис. 21.

4.2. Фазовое расслоение, фрустрированное дальнедействующим кулоновским отталкиванием

Исследуем теперь вопрос о том, как дальнедействующее кулоновское отталкивание влияет на область существования фазового расслоения. Продемонстрируем это для наглядности на основе модели манганитов, которую мы рассматривали в разделе 2. Как указывали там, эффективная модель манганитов допускает несколько типов магнитного упорядочения в качестве основного состояния. В частности, для ферромагнитного и антиферромагнитного состояний, энергия основного состояния выражается через число носителей заряда (на один узел решетки) локализованных, n_l , и зонных, n_b , связанных с уровнем (дырочного) допирования x соотношением $n_l + n_b = 1 - x$. При заданном x концентрации n_l и n_b находили самосогласованно.

В неоднородном состоянии у нас имеется антиферромагнитная фаза с уровнем допирования x_a и ферромагнитная фаза с уровнем допирования $x_f > x_a$. Пусть объемная доля ферромагнитной фазы есть p . Тогда мы имеем $px_f + (1 - p)x_a = x$. Относительно геометрии неоднородностей мы будем предполагать, что при $p < 0.5$, имеются ферромагнитные капли в антиферромагнитной матрице, а при $p > 0.5$, наоборот, антиферромагнитные капли в ферромагнитной матрице. При малых x такая геометрия соответствует эксперименту [11, 12]. Свободная энергия неоднородного состояния, приходящаяся на один узел решетки, равна

$$F_{PS} = pF_{fm}(x_f) + (1 - p)F_{af}(x_a) + d^3\bar{e}_{tot}, \quad (28)$$

где \bar{e}_{tot} дается формулой (24), в которой надо заменить $n_2 - n_1 \rightarrow (x_f - x_a)/d^3$ (d – постоянная решетки).

Оптимальные концентрации x_f и x_a определяются минимизацией свободной энергии. При этом надо знать поведение поверхностной энергии σ как функции x_f и x_a . Согласно [157], основной вклад в поверхностную энергию обусловлен размерным квантованием электронных состояний в неоднородностях, т.е. он связан с наличием зонных электронов. В антиферромагнитной фазе они либо отсутствуют полностью, $n_b = 0$, либо их концентрация чрезвычайно мала, $n_b \ll 1$. Поэтому мы можем считать, что $\sigma = \sigma(x_f)$.

Минимизируя свободную энергию при заданном уровне допирования x , мы получаем зависимость $F_{PS}(x)$, которую мы сравниваем с энергией однородного состояния $F_{hom}(x) = \min[F_{fm}(x), F_{af}(x)]$. Фазовое расслоение существует в области допирования, где $F_{PS}(x) < F_{hom}(x)$. Зависимости $F_{PS}(x)$, рассчитанные при некоторых значениях характерной кулоновской энергии $u = e^2/(\epsilon d)$, показаны на рис. 22. Энергия однородной фазы также показана на этом рисунке. Мы видим, что фазо-

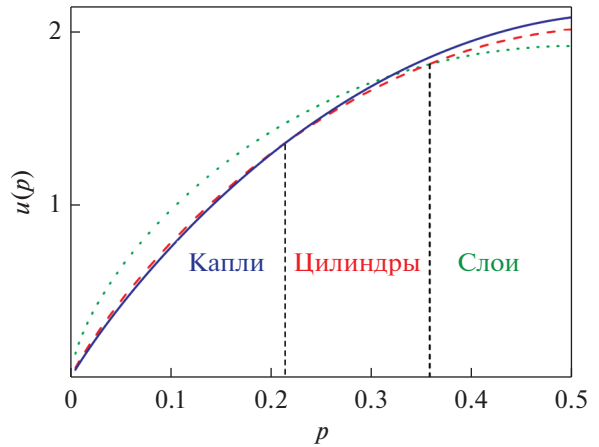


Рис. 21. Функции $u(p)$, соответствующие трем различным геометриям неоднородного состояния, в зависимости от объемной доли фазы 2. Сплошная кривая соответствует каплям фазы 2 в матрице из фазы 1, штриховая кривая – цилиндрам фазы 2, а пунктир – чередующимся слоям фаз 1 и 2. При $p > 0.5$ фазы 1 и 2 меняются местами. Области, в которых выгодна та или иная геометрия, разделены вертикальными линиями [145].

вое расслоение существует в области допирования $x_1 < x < x_2$, где x_1 и x_2 определяются как точки, в которых $F_{PS}(x_1) = F_{af}(x_1)$ и $F_{PS}(x_2) = F_{fm}(x_2)$. При заданном x концентрации x_a и x_f близки к значениям x_1 и x_2 , соответственно, но, вообще говоря, не совпадают с ними.

Область фазового расслоения уменьшается при увеличении кулоновского отталкивания $u = e^2/(\epsilon d)$. При u выше некоторого критического значения u_c фазовое расслоение невыгодно ни при каком допировании. Для рассмотренной модели манганитов мы имеем $u_c \approx 2.5w_0$. Из простых оценок следует, что если диэлектрическая проницаемость ϵ не слишком велика, то можно ожидать, что $u \sim w_0$. В этом случае характерный размер неоднородностей, рассчитанный по формуле (23), оказывается порядка $R/d \sim 1.5-3$.

Итак, на примере эффективной модели манганитов, мы показали, что дальнедействующее кулоновское отталкивание сужает область электронного фазового расслоения. Модель учитывает наличие локализованных и зонных электронов, а также взаимодействие последних с локальными спинами $S = 3/2$ посредством механизма двойного обмена. Аналогичные расчеты можно провести для кобальтитов, поскольку предложенная в разделе 2.2 модель этих соединений во многих отношениях сходна с моделью Фаликова–Кимбалла, использовавшейся для манганитов. Подобный подход применим и для систем с неидеальным нестингом, таких как пниктиды.

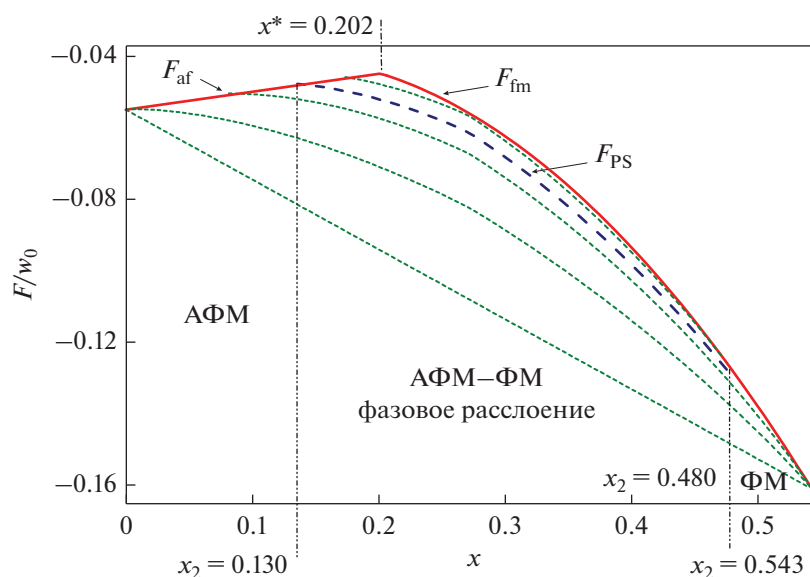


Рис. 22. Свободная энергия манганитов как функция допирования x , рассчитанная при $T = 0$. Сплошная кривая соответствует однородному состоянию (АФМ при $x < x^*$ и ФМ при $x > x^*$). Штриховые кривые соответствуют энергиям фазово-расслоенного состояния, рассчитанным при $u/w_0 = 2, 3/2, 1, 1/4, 0$ сверху вниз [$w_0 = z(T=0)$, $u = e^2/(\epsilon d)$]. Другие параметры модели, соответствующие всем кривым: $e_{JT}/w_0 = 0.05$, $J/w_0 = 0.005$ (подробности в разделе 2). Области устойчивости однородных АФМ и ФМ состояний, а также фазово-расслоенного состояния показаны при $u/w_0 = 3/2$ [32].

5. ВЫВОДЫ

В данном обзоре приведены только наиболее характерные примеры, характеризующие, однако, основные аспекты электронного фазового расслоения в магнитных материалах. Перечислим затронутые нами вопросы.

1. Сформулирована и проанализирована модель с зонными и локализованными носителями заряда, описывающая возникновение неоднородных состояний в манганитах.

2. Построена электронная модель систем со спиновыми переходами. В рамках этой модели показана неустойчивость однородного состояния по отношению к фазовому расслоению.

3. Проанализирована устойчивость однородного состояния с волной спиновой плотности в модели Райса для систем со слабонеидеальном нестингом поверхности Ферми. Показана неустойчивость однородного состояния по отношению к фазовому расслоению.

4. Проанализирована двумерная модель электронной жидкости в пниктидах железа, характеризующаяся слабонеидеальном нестингом поверхности Ферми дырочных и электронных карманов. Показано, что фазовая диаграмма модели содержит области фазового расслоения.

5. Изучено влияние дальнедействующего кулоновского отталкивания на фазовое расслоение. Рассмотрены различные геометрии неоднородностей.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-62-46047.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dagotto E.* Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance: The physics of manganites and related compounds // Springer, Berlin. 2013. 477 p.
2. *Nagaev E.* Colossal magnetoresistance and phase separation in magnetic semiconductors // Imperial College Press, London. 2001. 457 p.
3. *Dagotto E., Hotta T., Moreo A.* Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation // Phys. Reports. 2001. V. 344. P. 1–153.
4. *Nagaev E.* Colossal magnetoresistance materials: manganites and conventional magnetic semiconductors // Phys. Reports. 2001. V. 346. P. 388–513.
5. *Казан М.Ю., Кугель К.И.* Неоднородные зарядовые состояния и фазовое расслоение в манганитах // УФН. 2001. Т. 171. № 6. С. 577–596.
6. *Kagan M.Yu., Kugel K.I., Rakhmanov A.L.* Electronic phase separation: recent progress in the old problem // Phys. Reports. 2021. V. 916. P. 1–106.
7. *Бибенин Н.Г., Зайнуллина Р.И., Устинов В.В.* Манганиты с колоссальным магнетосопротивлением // УФН. 2018. Т. 188. № 2. С. 801–820.
8. *Нагаев Э.Л.* Основные состояния и аномальный магнитный момент электронов проводимости в антиферромагнитном полупроводнике // Письма в ЖЭТФ. 1967. Т. 6. С. 484–486.
9. *Нагаев Э.Л.* Ферромагнитные микрообласти в полупроводниковом антиферромагнетике // ЖЭТФ. 1968. Т. 54. С. 228–238.
10. *Kasuya T., Yanase A., Takeda T.* Stability condition for the paramagnetic polaron in a magnetic semiconductor // Solid State Commun. 1970. V. 8. P. 1543–1546.
11. *Hennion M., Moussa F., Biotteau G. et al.* Liquidlike Spatial distribution of magnetic droplets revealed by

- neutron scattering in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. P. 1957–1960.
12. Hennion M., Moussa F., Biotteau G. et al. Evidence of anisotropic magnetic polarons in $\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$ by neutron scattering and comparison with Ca-doped manganites // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 9513–9522.
 13. Ogarkov S.L., Kagan M.Y., Sboychakov A.O. et al. Formation of long-range spin distortions by a bound magnetic polaron // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 014436.
 14. Сбойчаков А.О., Рахманов А.Л., Каган М.Ю., Бродский И.В. Туннельное магнитосопротивление фазово-расслоенных манганитов // ЖЭТФ. 2002. Т. 122. С. 869.
 15. Kagan M.Y., Klaptsov A., Brodsky I. et al. Nanoscale phase separation in manganites // J. Phys. A: Math. Gen. 2003. V. 36. P. 9155.
 16. González I., Castro J., Baldomir D. et al. Magnetic polarons in a doped one-dimensional antiferromagnetic chain // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 224409.
 17. Sboychakov A.O., Rakhmanov A.L., Kugel K.I. et al. Evolution with temperature of the magnetic polaron state in an antiferromagnetic chain with impurities // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 014438.
 18. Balagurov A.M., Pomjakushin V.Y., Sheptyakov D.V. et al. Long-scale phase separation versus homogeneous magnetic state in $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$: A neutron diffraction study // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 024420.
 19. Uehara M., Mori S., Chen C.H., Cheong S.-W. Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites // Nature. 1999. V. 399. P. 560–563.
 20. Kagan M., Kugel K., Khomskii D. Phase separation in systems with charge ordering // ЖЭТФ. 2001. Т. 120. С. 470.
 21. Mori S., Chen C.H., Cheong S.-W. Pairing of charge-ordered stripes in $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ // Nature. 1998. V. 392. P. 473–476.
 22. Radaelli P.G., Cox D.E., Capogna L. et al. Wigner-crystal and bi-stripe models for the magnetic and crystallographic superstructures of $\text{La}_{0.333}\text{Ca}_{0.667}\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 14440–14450.
 23. Raveau B., Hervieu M., Maignan A., and Martin C. The route to CMR manganites: What about charge ordering and phase separation? // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. P. 29–36.
 24. Khomskii D.I., Kugel K.I. Elastic interactions and superstructures in manganites and other Jahn–Teller systems // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 134401.
 25. Bała J., Horsch P., Mack F. Manganites at quarter filling: Role of Jahn–Teller interactions // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 094415.
 26. Gulacsi M., Bussmann-Holder A., Bishop A.R. Spin and lattice effects in the Kondo lattice model // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 214415.
 27. Pai G.V., Hassan S.R., Krishnamurthy H.R., Ramakrishnan T.V. Zero-temperature insulator-metal transition in doped manganites // Europhys Lett. 2003. V. 64. P. 696.
 28. Ramakrishnan T.V., Krishnamurthy H.R., Hassan S.R., Pai G.V. Theory of insulator–metal transition and colossal magnetoresistance in doped manganites // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. P. 157203.
 29. Cépas O., Krishnamurthy H.R., Ramakrishnan T.V. Doping and field-induced insulator-metal transitions in half-doped manganites // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 247207.
 30. Zener C. Interaction between the *d*-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure // Phys. Rev. 1951. V. 82. P. 403–405.
 31. Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н. // Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов УФН. 2001. Т. 171. № 2. С. 121–148.
 32. Kugel K.I., Rakhmanov A.L., Sboychakov A.O. Phase separation in Jahn–Teller systems with localized and itinerant electrons // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 267210.
 33. de Gennes P.-G. Effects of double exchange in magnetic crystals // Phys. Rev. 1960. V. 118. P. 141–154.
 34. Falicov L.M., Kimball J.C. Simple model for semiconductor-metal transitions: SmB_6 and transition-metal oxides // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. P. 997–999.
 35. Freericks J.K., Lieb E.H., Ueltschi D. Phase separation due to quantum mechanical correlations // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 106401.
 36. Alexandrov A.S., Mott N.F. Polarons & bipolarons. Singapore: World Scientific, 1995. 202 p.
 37. Кугель К.И., Хомский Д.И. Поляронные эффекты и обменное взаимодействие в магнитных диэлектриках с ян-теллеровскими ионами // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. С. 987–1005.
 38. Смут Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. М.: Мир, 1968. 271 с.
 39. Нагаев Э.Л. Концентрационный фазовый переход в неколлинеарное магнитное состояние // ЖЭТФ. 1969. Т. 57. С. 1274.
 40. Sboychakov A.O., Kugel K.I., Rakhmanov A.L. Jahn–Teller distortions and phase separation in doped manganites // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 014401.
 41. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. Физматлит, М. 1995. 584 с.
 42. Rakhmanov A.L., Kugel K.I., Blanter Ya.M., Kagan M.Yu. Resistivity and $1/f$ noise in nonmetallic phase-separated manganites // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 174424.
 43. Кугель К.И., Рахманов А.Л., Сбойчаков А.О. и др. Характеристики фазово-расслоенного состояния манганитов и их связь с транспортными и магнитными свойствами // ЖЭТФ. 2004. Т. 125. С. 648.
 44. Sboychakov A., Rakhmanov A., Kugel K. et al. Tunneling magnetoresistance and $1/f$ noise in phase-separated manganites // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 1705.
 45. Hennion M., Moussa F., Biotteau G. et al. Liquidlike spatial distribution of magnetic droplets revealed by neutron scattering in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. P. 1957–1960.
 46. Hennion M., Moussa F., Biotteau G. et al. Evidence of anisotropic magnetic polarons in $\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$ by neutron scattering and comparison with Ca-doped manganites // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 9513–9522.
 47. Allodi G., De Renzi R., Guidi G. et al. Electronic phase separation in lanthanum manganites: Evidence from ^{55}Mn NMR // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 6036–6046.
 48. Teresa J.M.D., Ibarra M.R., Algarabel P.A. et al. Evidence for magnetic polarons in the magnetoresistive perovskites // Nature. 1997. V. 386. P. 256–259.

49. Солин Н.И., Машкауцан, В.В., Королев А.В. и др. Магнитные поляроны, кластеры и их влияние на электрические свойства слаболегированных манганитов лантана // Письма в ЖЭТФ. 2003. Т. 77. С. 275–280.
50. Солин Н.И. Собственные неоднородности слаболегированных манганитов лантана в парамагнитной области температур // ЖЭТФ 2012. Т. 141. С. 109–121.
51. Fäth M., Freisem S., Menovsky A. et al. Spatially inhomogeneous metal-insulator transition in doped manganites // Science. 1999. V. 285. P. 1540–1542.
52. Babushkina N., Chistotina E., Kugel K. et al. Magnetoresistance and magnetic susceptibility of phase-separated La–Pr–Ca manganites // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 15. P. 259.
53. Fisher L., Kalinov A., Voloshin I. et al. Phase separation and isotope effect in the ferromagnetic insulating state of the $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system ($0.2 < x < 0.33$) // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 174403.
54. Wagner P., Gordon I., Moshchalkov V. et al. Spin-dependent hopping in the paramagnetic state of the bilayer manganite $(\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ // Europhys. Lett. 2002. V. 58. P. 285.
55. Zhao J., Kunkel H., Zhou X., Williams G. Magnetic and transport properties, and the phase diagram of hole-doped $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($x < 0.4$) // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. P. 9349.
56. Kugel K.I., Rakhmanov A.L., Sboychakov A.O., Khomskii D.I. Doped orbitally ordered systems: Another case of phase separation // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 155113.
57. Kugel K., Sboychakov A., Khomskii D. Inhomogeneous states in strongly correlated electron systems with orbital degrees of freedom // J. Supercond. Nov. Magn. 2009. V. 22. P. 147–153.
58. Raccah P.M., Goodenough J.B. First-order localized-electron \leftrightarrow collective-electron transition in LaCoO_3 // Phys. Rev. B. 1967. V. 55. P. 932–943.
59. Yamaguchi S., Okimoto Y., Taniguchi H., Tokura Y. Spin-state transition and high-spin polarons in LaCoO_3 // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. R2926–R2929.
60. Yamaguchi S., Okimoto Y., Tokura Y. Local lattice distortion during the spin-state transition in LaCoO_3 // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. R8666–R8669.
61. Korotin M.A., Ezhov S.Y., Solovyev I.V. et al. Intermediate-spin state and properties of LaCoO_3 // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 5309–5316.
62. Иванова Н.Б., Овчинников С.Г., Коршунов М.М., Еремин И.М., Казак Н.В. Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочений в кобальтитах // УФН. 2009. Т. 179. С. 837–860.
63. Pouchard M., Villesuzanne A., Doumerc J.-P. Spin state behavior in some cobaltites(III) and (IV) with perovskite or related structure // J. Solid State Chem. 2001. V. 162. P. 282–292.
64. Khomskii D.I., Löw U. Superstructures at low spin – high spin transitions // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 184401.
65. Maignan A., Caignaert V., Raveau B. et al. Thermoelectric power of $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.5}$: possible evidence of the spin blockade in cobaltites // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 026401.
66. Булаевский Л.Н., Назаев Э.Л., Хомский Д.И. Новый тип автолокализованного состояния электрона проводимости в антиферромагнитном полупроводнике // ЖЭТФ. 1968. Т. 54. С. 1562–1565.
67. Sboychakov A.O., Kugel K.I., Rakhmanov A.L., Khomskii D.I. Phase separation in doped systems with spin-state transitions // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 024423.
68. Podlesnyak A., Russina M., Furrer A. et al. Spin-state polarons in lightly hole-doped LaCoO_3 // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 247603.
69. Caciuffo R., Rinaldi D., Barucca G. et al. Structural details and magnetic order of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x \leq 0.3$) // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1068–1078.
70. Loshkareva N.N., Gan'shina E. A., Belevtsev B.I. et al. Spin states and phase separation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.15, 0.25, 0.35$) films: Optical, magneto-optical, and magnetotransport studies // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 024413.
71. Phelan D., Louca D., Kamazawa K. et al. Spin incommensurability and two phase competition in cobaltites // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 235501.
72. Giblin S.R., Terry I., Prabhakaran D. et al. Local matrix-cluster interactions in a phase separated perovskite // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 104411.
73. He C., Torija M.A., Wu J. et al. Non-Griffiths-like clustered phase above the Curie temperature of the doped perovskite cobaltite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 014401.
74. Khomskii D.I. Basic aspects of the quantum theory of solids: order and elementary excitations. Cambridge University Press, 2010.
75. Grüner G. The dynamics of charge-density waves // Rev. Mod. Phys. 1988. V. 60. P. 1129–1181.
76. Monceau P. Electronic crystals: an experimental overview // Adv. Phys. 2012. V. 61. P. 325–581.
77. Overhauser A.W. Spin density waves in an electron gas // Phys. Rev. 1962. V. 128. P. 1437–1452.
78. Grüner G. The dynamics of spin-density waves // Rev. Mod. Phys. 1994. V. 66. P. 1–24.
79. Shibatani A., Motizuki K., Nagamiya T. Spin density wave in chromium and its alloys // Phys. Rev. 1969. V. 177. P. 984–1000.
80. Shibatani A. Effect of magnetic field on spin density wave in chromium // J. Phys. Soc. Jpn. 1969. V. 26. P. 299–308.
81. Shibatani A. Néel temperature of the spin density wave in chromium and its alloys // J. Phys. Soc. Jpn. 1970. V. 29. P. 93–101.
82. Rice T. Band-structure effects in itinerant antiferromagnetism // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. P. 3619.
83. Ruvalds J., Rieck C., Tewari S. et al. Nesting mechanism for d -symmetry superconductors // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 3797.
84. Gabovich A., Voitenko A., Annett J., Ausloos M. Charge- and spin-density-wave superconductors // Supercond. Sci. Tech. 2001. V. 14. P. R1.
85. Terashima K., Sekiba Y., Bowen J.H. et al. Fermi surface nesting induced strong pairing in iron-based superconductors // Proc. Natl. Acad. Sci. 2009. V. 106. P. 7330–7333.
86. Chuang Y.-D., Gromko A., Dessau D. et al. Fermi surface nesting and nanoscale fluctuating charge/orbital ordering in colossal magnetoresistive oxides // Science. 2001. V. 292. P. 1509–1513.

87. Eremin I., Chubukov A.V. Magnetic degeneracy and hidden metallicity of the spin-density-wave state in ferropnictides // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 81. P. 024511.
88. Chubukov A. Renormalization group analysis of competing orders and the pairing symmetry in Fe-based superconductors // *Phys. C*. 2009. V. 469. P. 640–650.
89. Graser S., Maier T., Hirschfeld P., Scalapino D. Near-degeneracy of several pairing channels in multiorbital models for the Fe pnictides // *New J. Phys.* 2009. V. 11. P. 025016.
90. Vavilov M., Chubukov A., Vorontsov A. Coexistence between superconducting and spin density wave states in iron-based superconductors: Ginzburg–Landau analysis // *Supercond. Sci. Tech.* 2010. V. 23. P. 054011.
91. Kondo T., Fernandes R.M., Khasanov R. *et al.* Unexpected Fermi-surface nesting in the pnictide parent compounds BaFe₂As₂ and CaFe₂As₂ revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 81. P. 060507.
92. Brydon P., Schmiedt J., Timm C. Microscopically derived Ginzburg–Landau theory for magnetic order in the iron pnictides // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. P. 214510.
93. Schmiedt J., Brydon P., Timm C. Doping dependence of antiferromagnetism in models of the pnictides // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 85. P. 214425.
94. Изюмов Ю.А., Кацнельсон М.И., Скрыбин Ю.Н. Магнетизм коллективизированных электронов. М. // Физматлит. 1994.
95. Куликов Н.И., Тугушев В.В. Волны спиновой плотности и зонный антиферромагнетизм в металлах // *УФН*. 1984. Т. 144. № 12. 643–680.
96. Fawcett E. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium // *Rev. Mod. Phys.* 1988. V. 60. P. 209.
97. Rakhmanov A.L., Rozhkov A.V., Sboychakov A.O., Nori F. Phase separation of antiferromagnetic ground states in systems with imperfect nesting // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 87. P. 075128.
98. Sboychakov A.O., Rozhkov A.V., Kugel K.I. *et al.* Electronic phase separation in iron pnictides // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 88. P. 195142.
99. Горбацевич А.А., Конаев Ю.В., Токатлы И.В. Зонная теория фазовой стратификации // *ЖЭТФ*. 1992. Т. 101. С. 971–994.
100. Park J.T., Inosov D.S., Niedermayer C. *et al.* Electronic phase separation in the slightly underdoped iron pnictide superconductor Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. P. 117006.
101. Inosov D.S., Leineweber A., Yang X. *et al.* Suppression of the structural phase transition and lattice softening in slightly underdoped Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ with electronic phase separation // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79. P. 224503.
102. Lang G., Grafe H.-J., Paar D. *et al.* Nanoscale electronic order in iron pnictides // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 104. P. 097001.
103. Goko T., Aczel A. A., Baggio-Saitovitch E. *et al.* Superconducting state coexisting with a phase-separated static magnetic order in (Ba,K)Fe₂As₂, (Sr,Na)Fe₂As₂, and CaFe₂As₂ // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 80. P. 024508.
104. Bernhard C., Wang C. N., Nuccio L. *et al.* Muon spin rotation study of magnetism and superconductivity in Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ single crystals // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 86. P. 184509.
105. Lu X., Tam D.W., Zhang C. *et al.* Short-range cluster spin glass near optimal superconductivity in BaFe_{2-x}Ni_xAs₂ // *Phys. Rev. B*. 2014. V. 90. P. 024509.
106. Civardi E., Moroni M., Babji M. *et al.* Superconductivity emerging from an electronic phase separation in the charge ordered phase of RbFe₂As₂ // *Phys. Rev. Lett.* 2016. V. 117. P. 217001.
107. Shen B., Zeng B., Chen G. *et al.* Intrinsic percolative superconductivity in K_xFe_{2-y}Se₂ single crystals // *Europhys. Lett.* 2011. V. 96. P. 37010.
108. Ricci A., Poccia N., Campi G. *et al.* Nanoscale phase separation in the iron chalcogenide superconductor K_{0.8}Fe_{1.6}Se₂ as seen via scanning nanofocused x-ray diffraction // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. P. 060511.
109. Ricci A., Poccia N., Joseph B. *et al.* Direct observation of nanoscale interface phase in the superconducting chalcogenide K_xFe_{2-y}Se₂ with intrinsic phase separation // *Phys. Rev. B*. 2015. V. 91. P. 020503.
110. Dai P., Hu J., Dagotto E. Magnetism and its microscopic origin in iron-based high-temperature superconductors // *Nature Phys.* 2012. V. 8. P. 709–718.
111. Narayanan A., Kiswandhi A., Graf D. *et al.* Coexistence of spin density waves and superconductivity in (TMTSF)₂PF₆ // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 112. P. 146402.
112. Campi G., Bianconi A., Poccia N. *et al.* Inhomogeneity of charge-density-wave order and quenched disorder in a high-Tc superconductor // *Nature*. 2015. V. 525. P. 359–362.
113. Rakhmanov A.L., Kugel K.I., Sboychakov A.O. Coexistence of spin density wave and metallic phases under pressure // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2020. V. 33. P. 2405–2413.
114. Chen R.Y., Hu B.F., Dong T., Wang N.L. Revealing multiple charge-density-wave orders in TbTe₃ by optical conductivity and ultrafast pump-probe experiments // *Phys. Rev. B*. 2014. V. 89. P. 075114.
115. Zaanen J., Gunnarsson O. Charged magnetic domain lines and the magnetism of high-Tc oxides // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 40. P. 7391–7394.
116. Akzyanov R.S., Rozhkov A.V. Generation of localized magnetic moments in the charge-density-wave state // *Eur. Phys. J. B*. 2015. V. 88. P. 1–9.
117. Kokanova S.V., Maksimov P.A., Rozhkov A.V., Sboychakov A.O. Competition of spatially inhomogeneous phases in systems with nesting-driven spin-density wave state // *Phys. Rev. B*. 2021. V. 104. P. 075110.
118. Igoshev P., Timirgazin M., Gilmudinov V. *et al.* Spiral magnetism in the single-band Hubbard model: the Hartree–Fock and slave-boson approaches // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2015. V. 27. P. 446002.
119. Igoshev P., Timirgazin M., Gilmudinov V. *et al.* Correlation effects and non-collinear magnetism in the doped Hubbard model // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 383. P. 2–7.
120. Calderon M.J., Leon G., Valenzuela B., Bascones E. Magnetic interactions in iron superconductors studied with a five-orbital model within the Hartree–Fock and Heisenberg approximations // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 86. P. 104514.
121. Luo Q., Dagotto E. Magnetic phase diagram of a five-orbital Hubbard model in the real-space Hartree–Fock approximation varying the electronic density // *Phys. Rev. B*. 2014. V. 89. P. 045115.
122. Fulde P., Ferrell R.A. Superconductivity in a strong spin-exchange field // *Phys. Rev.* 1964. V. 135. P. A550.

123. Ларкин А.И., Овчинников Ю.Н. Неоднородное состояние сверхпроводников // ЖЭТФ. 1964. Т. 47. С. 1136–1146.
124. Sboychakov A.O., Rozhkov A.V., Rakhmanov A.L., Nori F. Antiferromagnetic states and phase separation in doped AA-stacked graphene bilayers // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 045409.
125. Sheehy D.E., Radzihovsky L. BEC–BCS crossover, phase transitions, and phase separation in polarized resonantly-paired superfluids // Ann. Phys. 2007. V. 322. P. 1790–1924.
126. Gor'kov L.P., Teitel'baum G.B. Spatial inhomogeneities in iron pnictide superconductors: The formation of charge stripes // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 020510.
127. Luo Q., Yao D.-X., Moreo A., Dagotto E. Charge stripes in the two-orbital Hubbard model for iron pnictides // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 174513.
128. Matsuda Y., Shimahara H. Fulde–Ferrell–Larkin–Ovchinnikov state in heavy fermion superconductors // J. Phys. Soc. Jpn. 2007. V. 76. P. 051005.
129. Mora C., Combescot R. Transition to Fulde–Ferrell–Larkin–Ovchinnikov phases in three dimensions: A quasiclassical investigation at low temperature with Fourier expansion // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 214504.
130. Burkhardt H., Rainer D. Fulde–Ferrell–Larkin–Ovchinnikov state in layered superconductors // Ann. der Physik. 1994. V. 506. P. 181–194.
131. Takada S. Superconductivity in a molecular field. II Stability of Fulde–Ferrel phase // Progr. Theor. Phys. 1970. V. 43. P. 27–38.
132. Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., Hosono H. Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26$ K // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 3296–3297.
133. Rotter M., Tegel M., Johrendt D. Superconductivity at 38 K in the iron arsenide $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 107006.
134. Wang X., Liu Q., Lv Y. et al. The superconductivity at 18 K in LiFeAs system // Solid State Commun. 2008. V. 148. P. 538–540.
135. Stewart G.R. Superconductivity in iron compounds // Rev. Mod. Phys. 2011. V. 83. P. 1589–1652.
136. Dai P. Antiferromagnetic order and spin dynamics in iron-based superconductors // Rev. Mod. Phys. 2015. V. 87. P. 855–896.
137. Rullier-Albenque F., Colson D., Forget A. et al. Hole and electron contributions to the transport properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$ single crystals // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 224503.
138. Laplace Y., Bobroff J., Brouet V. et al. Nanoscale-textured superconductivity in Ru-substituted BaFe_2As_2 : A challenge to a universal phase diagram for the pnictides // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 020510.
139. Richard P., Sato T., Nakayama K. et al. Fe-based superconductors: an angle-resolved photoemission spectroscopy perspective // Rep. Progr. Phys. 2011. V. 74. P. 124512.
140. Kordyuk A. Iron-based superconductors: Magnetism, superconductivity, and electronic structure (Review Article) // Low Temp. Phys. 2012. V. 38. P. 888–899.
141. Nekrasov I.A., Pavlov N.S., Sadovskii M.V. Electronic structure of NaFeAs superconductor: LDA + DMFT Calculations compared with ARPES experiment // J. Supercond. Nov. Magn. 2016. V. 29. P. 1117–1122.
142. Graser S., Kemper A. F., Maier T.A. et al. Spin fluctuations and superconductivity in a three-dimensional tight-binding model for BaFe_2As_2 // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 214503.
143. Mazin I.I. Superconductivity gets an iron boost // Nature. 2010. V. 464. P. 183–186.
144. Fink J., Thirupathaiah S., Ovsyannikov R. et al. Electronic structure studies of BaFe_2As_2 by angle-resolved photoemission spectroscopy // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 155118.
145. Kugel K., Rakhmanov A., Sboychakov A. et al. A two-band model for the phase separation induced by the chemical mismatch pressure in different cuprate superconductors // Supercond. Sci. Tech. 2009. V. 22. P. 014007.
146. Lorenzana J., Castellani C., Di Castro C. Phase separation frustrated by the long-range Coulomb interaction. I. Theory // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 235127.
147. Lorenzana J., Castellani C., Di Castro C. Phase separation frustrated by the long-range Coulomb interaction. II. Applications // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 235128.
148. Jamei R., Kivelson S., Spivak B. Universal aspects of Coulomb-frustrated phase separation // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 056805.
149. Laplace Y., Bobroff J., Rullier-Albenque F. et al. Atomic coexistence of superconductivity and incommensurate magnetic order in the pnictide $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 140501.
150. Bonville P., Rullier-Albenque F., Colson D., Forget A. Incommensurate spin density wave in Co-doped BaFe_2As_2 // Europhys. Lett. 2010. V. 89. P. 67008.
151. Pratt D.K., Kim M.G., Kreyssig A. et al. Incommensurate spin-density wave order in electron-doped BaFe_2As_2 superconductors // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 257001.
152. Luo H., Zhang R., Laver M. et al. Coexistence and competition of the short-range incommensurate antiferromagnetic order with the superconducting state of $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 247002.
153. Lee C. H., Kihou K., Kawano-Furukawa H. et al. Incommensurate spin fluctuations in hole-overdoped superconductor KFe_2As_2 // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 067003.
154. Castellani J.-P., Rosenkranz S., Goremychkin E. A. et al. Effect of Fermi surface nesting on resonant spin excitations in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 177003.
155. Birgeneau R.J., Stock C., Tranquada J.M., Yamada K. Magnetic neutron scattering in hole-doped cuprate superconductors // J. Phys. Soc. Jpn. 2006. V. 75. P. 111003.
156. Tranquada J.M. Neutron scattering studies of antiferromagnetic correlations in cuprates // Handbook of High-Temperature Superconductivity. Springer, 2007. P. 257–298.
157. Sboychakov A.O., Kugel K.I., Rakhmanov A.L. Phase separation in a two-band model for strongly correlated electrons // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 195113.
158. Mahan G.D. Many-particle physics. Springer, 2013.

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

УДК 669.25'74'71:537.622;537.311.3

**МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СОЕДИНЕНИЙ ГЕЙСЛЕРА Co_2MnZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn}$)****© 2022 г. А. А. Семянникова^а, *, Ю. А. Перевозчикова^а, П. С. Коренистов^а,
Е. Б. Марченкова^а, А. В. Королев^а, В. В. Марченков^{а, б, **}**^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия^бУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

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

Поступила в редакцию 16.12.2021 г.

После доработки 26.12.2021 г.

Принята к публикации 03.01.2022 г.

Измерены температурные зависимости электросопротивления сплавов Гейслера Co_2MnZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn}$) от 78 до 300 К, а также их намагниченность при 5 К и 300 К в полях до 30 кЭ. Обнаружено, что в сплавах Co_2MnAl и Co_2MnGa правило Муиджи [Mooij J.H. Phys. Stat.Sol. (a). 1973. V. 17. P. 521] не выполняется. Обнаружена корреляция между электронными и магнитными характеристиками и атомным номером элемента Z в сплавах Co_2MnZ .

Ключевые слова: сплавы Гейслера, полуметаллические ферромагнетики, спиновые бесщелевые полупроводники, электрические свойства, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0015323022070166**ВВЕДЕНИЕ**

Одним из направлений в физике конденсированного состояния и материаловедения является поиск и получение новых функциональных материалов с необычными физическими свойствами. К таким материалам относятся и соединения Гейслера, спектр функциональных характеристик которых необычайно широк [1–3]. Известны сплавы Гейслера с эффектом памяти формы и магнитокалорическим эффектом [4–6], необычными полупроводниковыми [7], сверхпроводящими [8] и топологическими [9, 10] свойствами (см. также обзоры [1–3] и ссылки в них). Однако особое место среди Гейслеровых сплавов занимают соединения, в которых реализуются состояния полуметаллического ферромагнетика (ПМФ) [11–14] или спинового бесщелевого полупроводника (СБП) [13–16]. В таких материалах может наблюдаться высокая, близкая к 100%, степень спиновой поляризации носителей тока, что может быть использовано в спинтронике.

Во многом это обусловлено тем, что в ПМФ и СБП вблизи уровня Ферми для электронных состояний со спином “вниз” имеется широкая щель ($\Delta E \sim 1$ эВ), тогда как для состояний с противоположной проекцией спина щель отсутствует в полуметаллических ферромагнетиках, а в СБП щель нулевая. Поэтому ПМФ и СБП перспективны

для устройств спинтроники, поскольку они могут быть использованы в качестве эффективных инжекторов спин-поляризованных носителей, например, в системах “ПМФ-соединение/полупроводник” [17, 18].

Стоит отметить, что щель для носителей тока со спином “вниз” при повышении температуры будет сохраняться только в приближении среднего поля: она будет “размываться” за счет некогерентных состояний [12] и исчезать при температурах, близких к температуре Кюри T_C . Таким образом, большие значения коэффициента спиновой поляризации P в таких соединениях можно реализовать при температурах $T \ll T_C$. Как правило, интерес представляют спинтронные устройства, работающие вблизи комнатных температур, поэтому не обходимы ПМФ и СБП – соединения Гейслера с высокими значениями температуры Кюри [19].

Известно [20–22], что электронная структура и, следовательно, электронные транспортные свойства меняются довольно сильно при изменении компонентов в соединениях Гейслера X_2YZ . Состояния, близкие к ПМФ, наблюдали в системе Co_2FeZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn, Sb}$) [20, 22]. По-видимому, подобная картина может наблюдаться и в других соединениях Гейслера на основе Co, в частности, в системе Co_2MnZ с изменением Z -компоненты, что должно проявляться в элек-

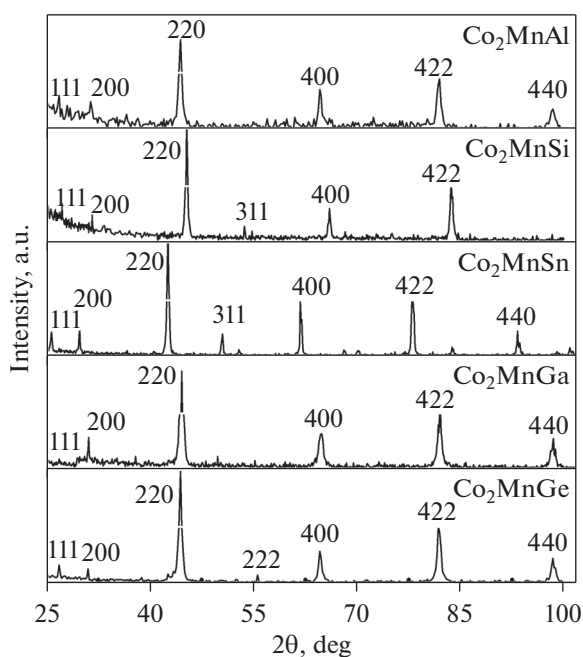
Таблица 1. Тип структуры и параметры решетки сплавов Co_2MnZ

Сплав	Тип структуры	Параметры решетки
Co_2MnAl	$L2_1$	5.765
Co_2MnSi	$L2_1$	5.660
Co_2MnGa	$L2_1$	5.760
Co_2MnGe	$L2_1$	5.760
Co_2MnSn	$L2_1$	6.000

трических и магнитных свойствах этих соединений. Отметим, что о возникновении ПМФ-состояния и почти 100%-ной спиновой поляризации в тонких пленках Co_2MnSi при комнатной температуре сообщали в работе [23]. Новая информация об электронных и магнитных свойствах ПМФ- и СБП-соединений Гейслера, а также о величине спиновой поляризации представляет несомненный фундаментальный и практический интерес. В связи с этим в настоящей работе изучаются магнитные и электрические свойства системы соединений Гейслера Co_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$) и закономерности их поведения при изменении Z -компоненты.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы Гейслера Co_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$) синтезированы методом дуговой плавки в ат-

**Рис. 1.** Рентгенограммы сплавов Co_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$).

мосфере очищенного аргона с последующим отжигом при 800 К в течение 48 ч. Атомное содержание элементов в поликристаллическом сплаве контролировали с помощью растрового электронного микроскопа FEI Company Quanta 200, оборудованного устройством рентгеновского микроанализа EDAX. Элементный состав определяли, как минимум, в трех разных точках каждого из исследованных образцов. Отклонение от стехиометрического состава во всех образцах оказалось незначительным.

Все соединения кристаллизовались в кубическую структуру $L2_1$. Соответствующие данные о типе структуры и параметрах решетки представлены в табл. 1. Рентгенограммы продемонстрированы на рис. 1.

Намагниченность M измеряли на СКВИД-магнитометре MPMS-XL-5 фирмы Quantum Design. Электросопротивление измеряли стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе с коммутацией электрического тока, протекающего через образец. Исследования структуры и магнитных свойств выполнены в Центре коллективного пользования “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены температурные зависимости удельного электрического сопротивления $\rho(T)$ исследованных сплавов. Видно, что $\rho(T)$ всех сплавов имеет металлический вид, т.е. электросопротивление возрастает с ростом температуры. По величине удельного сопротивления это либо хорошие металлы (Co_2MnSi , Co_2MnGe , Co_2MnSn), либо высокорезистивные металлические соединения (Co_2MnAl , Co_2MnGa).

Необходимо отметить следующее. Несмотря на достаточно высокие значения $\rho \sim 240\text{--}290$ мкОм см сплавов Co_2MnAl и Co_2MnGa , что можно было бы объяснить наличием в них беспорядка, их температурный коэффициент сопротивления (ТКС) положителен. С другой стороны, известно так называемое правило Муиджи (Mooij rule) [24], согласно которому в металлических системах с небольшим статическим беспорядком, т.е. с удельным сопротивлением $\rho > 150\text{--}200$ мкОм см, обычно наблюдается отрицательный ТКС. Возможно, что в случае соединений Гейслера Co_2MnAl и Co_2MnGa правило Муиджи не выполняется из-за особенностей их электронной структуры, что требует дополнительных исследований.

На рис. 3 и 4 приведены полевые зависимости намагниченности изученных сплавов при $T = 5$ К и $T = 300$ К, соответственно. Видно, что в полях свыше 3–5 кЭ намагниченность всех сплавов вы-

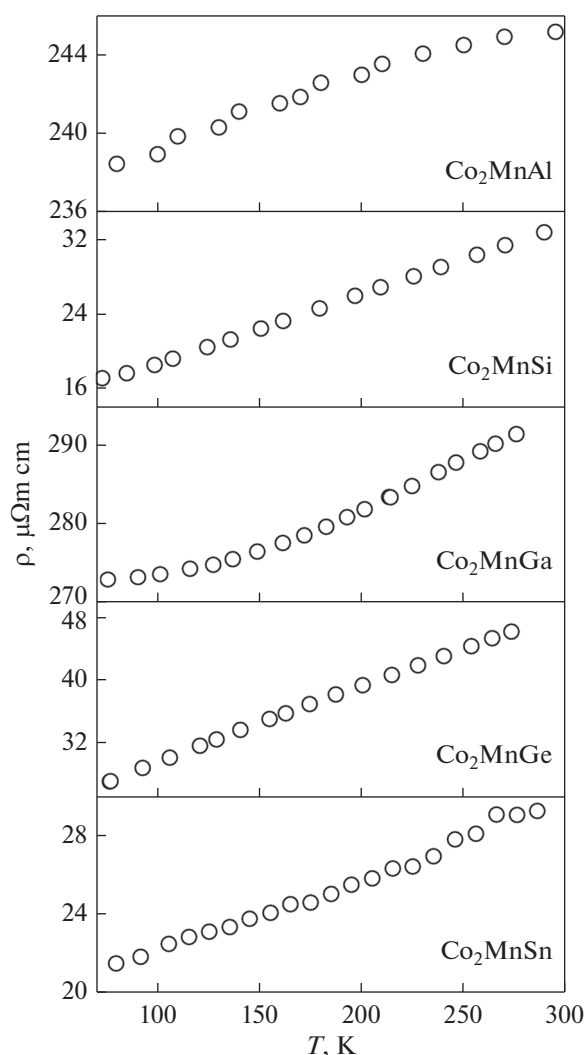


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления сплавов Co_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$).

ходит на насыщение. Были определены значения намагниченности насыщения $M_{S\text{exp}}$, которые определяли как значения M в поле 30 кЭ при $T = 5$ К (см. табл. 2). Для сравнения в таблице представлены данные расчетов намагниченности насыщения $M_{S\text{calc}}$ взятые из работ [25, 26].

Как видно из табл. 2, экспериментальные и расчетные значения M_S хорошо согласуются, за исключением сплава Co_2MnGa , для которого различие между экспериментальными и расчетными данными составляет около 17%.

В табл. 2 также представлены данные об электросопротивлении при комнатной температуре, расчетные значения коэффициента спиновой поляризации носителей тока, рассчитанные с использованием данных [25, 26], и температуры Кюри [27] системы сплавов Co_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$).

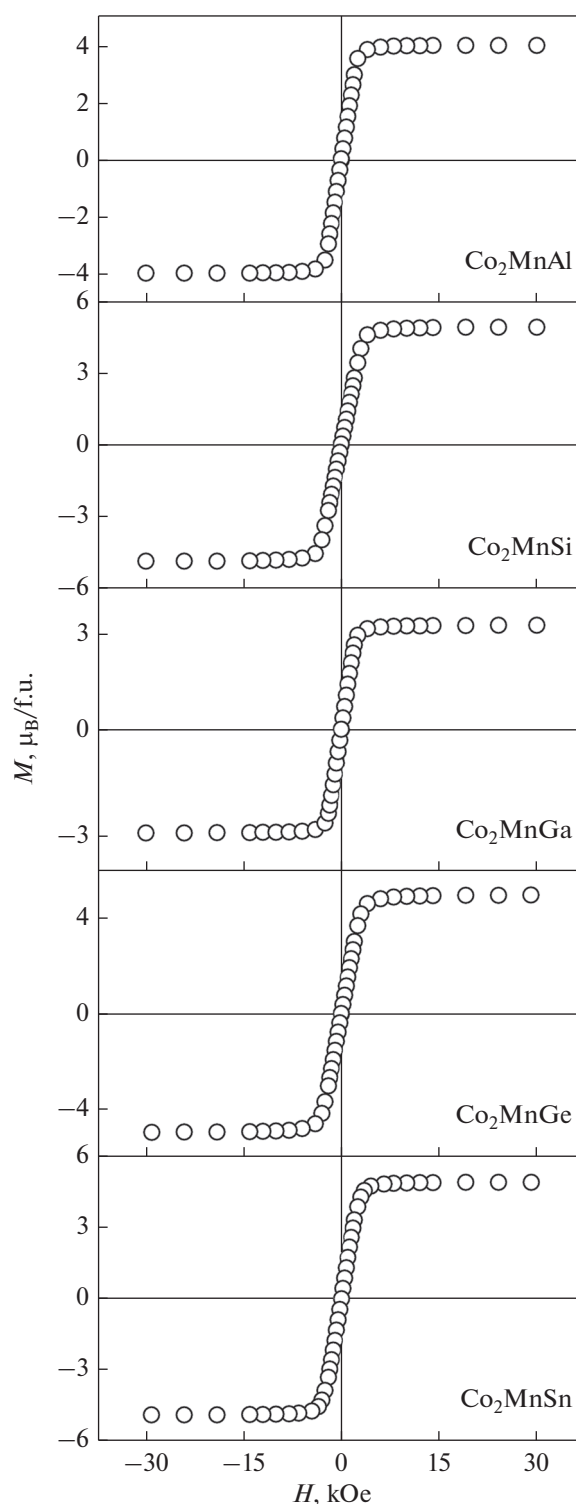


Рис. 3. Кривые намагничивания сплавов Co_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$) при $T = 5$ К.

Ранее в работах [20–22, 28, 29] было продемонстрировано, что при изменении одной из компонент в ПМФ- и СБП-сплавах Гейслера X_2YZ , т.е. при варьировании числа валентных электронов,

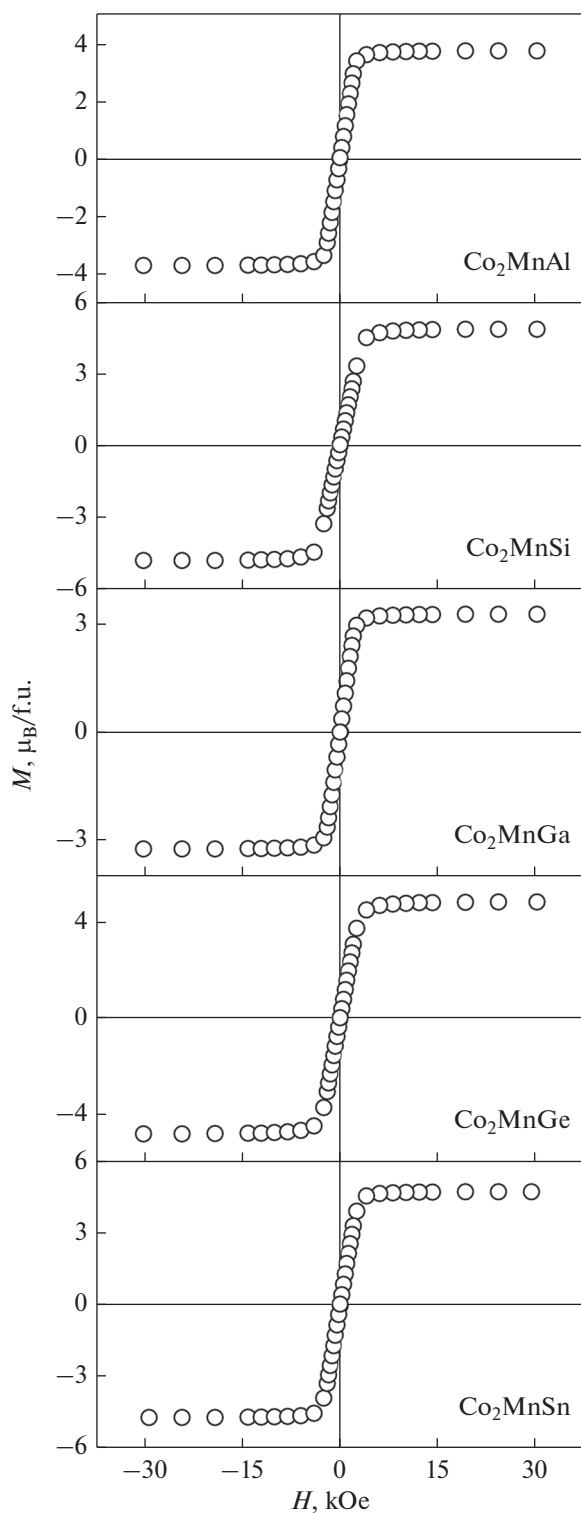


Рис. 4. Кривые намагничивания сплавов Co_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$) при $T = 300 \text{ K}$.

имеют место изменения их электронных и магнитных характеристик. Для исследованных нами сплавов Co_2MnAl и Co_2MnGa число валентных электронов равно 28, а для сплавов Co_2MnSi ,

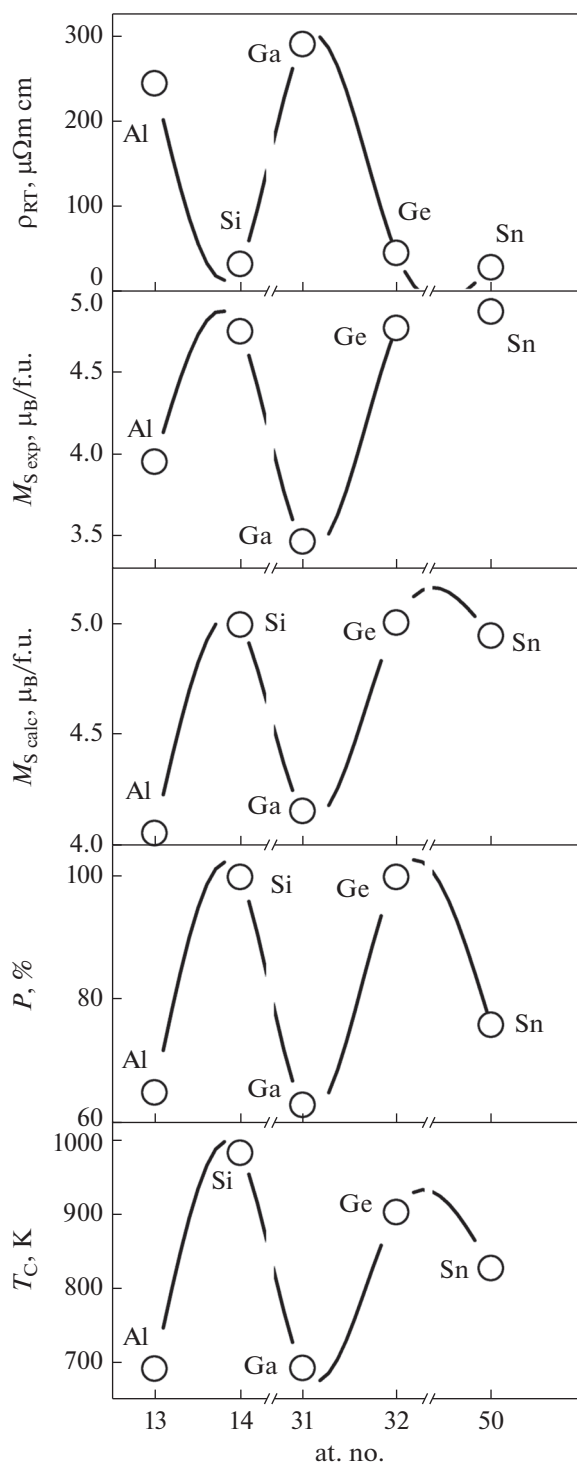


Рис. 5. Зависимость электросопротивления при комнатной температуре ρ_{RT} , намагниченности насыщения $M_{\text{S exp}}$ и $M_{\text{S calc}}$ [25, 26], коэффициента спиновой поляризации P [25, 26] и температуры Кюри T_{C} [27] от атомного номера элемента Z сплавов Co_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$). Каждой точке на графиках соответствует конкретное соединение системы Co_2MnZ , но для удобства указаны лишь элементы Z .

Таблица 2. Электрическое сопротивление при комнатной температуре ρ_{RT} , экспериментальное и расчетное значение намагниченности насыщения $M_{S\text{exp}}$ и $M_{S\text{calc}}$, коэффициент спиновой поляризации P и температура Кюри T_C системы сплавов Co_2MnZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn}$)

Соединение	At. no. (Al, Si, Ga, Ge, Sn)	$M_{S\text{exp}}$, $\mu_B/\text{f.u.}$ $T = 5 \text{ K}$	ρ_{RT} , мкОм см	$M_{S\text{calc}}$, $\mu_B/\text{f.u.}$	P , %	T_C , К [27]
Co_2MnAl	13	3.96	245	4.06 [25]	65 [25]	693
Co_2MnSi	14	4.76	33	5.00 [25]	100 [25]	985
Co_2MnGa	31	3.47	291	4.16 [25]	63 [25]	694
Co_2MnGe	32	4.78	46	5.01 [25]	100 [25]	905
Co_2MnSn	50	4.88	29	4.95 [26]	76 [26]	829

Co_2MnGe и Co_2MnSn это число равно 29, следовательно, заметные изменения электронных и магнитных свойств (см. табл. 2) нельзя объяснить разницей в числе валентных электронов.

На рис. 5 показаны зависимости электросопротивления при комнатной температуре ρ_{RT} , намагниченности насыщения $M_{S\text{exp}}$ и $M_{S\text{calc}}$, коэффициента спиновой поляризации P и температуры Кюри T_C от атомного номера компоненты Z сплавов Co_2MnZ . Видно, что существует определенная корреляция между электронными и магнитными параметрами исследованных соединений. Так минимумы на кривых электросопротивления соответствуют максимумам на кривых намагниченности насыщения, коэффициента спиновой поляризации и температуры Кюри, а максимальным значениям ρ_{RT} сплавов Co_2MnZ соответствуют минимальные значения $M_{S\text{exp}}$, $M_{S\text{calc}}$, P и T_C .

Особый интерес представляют два соединения из этой системы: Co_2MnSi и Co_2MnGe . Согласно работам [23, 25, 30], эти соединения являются ПМФ-материалами с близкой к 100% спиновой поляризацией носителей тока.

Как видно из рис. 5, значения электросопротивления для них относительно малы, а значения намагниченности, напротив, достаточно большие. Именно так и должно быть, когда в проводимости участвуют только “металлические” носители тока, которые дают большой вклад в намагниченность, что, по-видимому, и приводит к высокой спиновой поляризации носителей. В области комнатных температур такое возможно в сплавах Гейслера с относительно высокими значениями температуры Кюри (рис. 5).

Представленные на рис. 5 результаты демонстрируют связь между электронными и магнитными характеристиками исследованных соединений Гейслера Co_2MnZ и атомным номером элемента Z , что, по-видимому, указывает на изменения электронной зонной структуры, возникающей при варьировании Z -компоненты. Подобные корреляции должны иметь место как между другими электронными и магнитными параметрами этих соедине-

ний, так и в других сплавах Гейслера X_2YZ . Это может быть использовано при подборе материалов с оптимальными характеристиками для устройств спинтроники.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований магнитных и электрических характеристик соединений Гейслера Co_2MnZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn}$) установлено, что в сплавах Co_2MnAl и Co_2MnGa электросопротивление $\rho \sim 240\text{--}290$ мкОм см, а температурный коэффициент сопротивления является положительным, в то время, как согласно работам Муиджи, при таких высоких значениях ρ этот коэффициент должен быть отрицательным.

Установлена корреляция между электронными и магнитными характеристиками исследованных соединений и атомным номером элемента Z , что указывает на изменения электронной зонной структуры в сплавах Co_2MnZ . По-видимому, подобная взаимосвязь должна иметь место и в других сплавах Гейслера X_2YZ .

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (тема “Спин” № АААА-А18-118020290104-2), при частичной поддержке РФФИ № 20-32-90065 и Правительства Российской Федерации (постановление № 211, контракт № 02.А03.21.0006). Авторы выражают благодарность Н.Г. Бебенину за полезное обсуждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Graf T., Felser C., Parkin S.S.P. Simple rules for the understanding of Heusler compounds // Prog. Solid. State Ch. 2011. V. 39. P. 1.
2. Manna K., Sun Y., Muechler L., Kübler J., Felser C. Heusler, Weyl, and Berry // Nat. Rev. Mater. 2018. V. 3. P. 244.
3. Elphick K., Frost W., Samiepour M., Kubota T., Takahashi K., Sukegawa H., Mitani S., Hirohata A. Heusler alloys for spintronic devices: review on recent develop-

- ment and future perspectives // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2021. V. 22. P. 235.
4. *Buchel'nikov V.D., Sokolovskiy V.V.* Magnetocaloric Effect in Ni–Mn–X (X = Ga, In, Sn, Sb) Heusler Alloys // *Phys. Met. Metal.* 2011. V. 112. P. 633.
 5. *Wang R.L., Yan J.B., Xu L.S., Marchenkov V.V., Chen S.S., Tang S.L., Yang C.P.* Effect of Al doping on the martensitic transition and magnetic entropy change in Ni–Mn–Sn alloys // *Sol. State Comm.* 2011. V. 151. P. 1196.
 6. *Pushin V., Kuranova N., Marchenkova E., Pushin A.* Design and Development of Ti–Ni, Ni–Mn–Ga and Cu–Al–Ni-Based Alloys with High and Low Temperature Shape Memory Effects // *Materials.* 2019. V. 12. P. 2616.
 7. *Klimczuk T., Wang C.H., Gofryk K., Ronning F., Winterlik J., Fecher G.H., Griveau J.-C., Colineau E., Felser C., Thompson J.D., Safarik D.J., Cava R.J.* Superconductivity in the Heusler family of intermetallics // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. P. 174505.
 8. *Nishino Y., Kato M., Asano S., Soda K., Hayasaki M., Mizutani U.* Semiconductorlike Behavior of Electrical Resistivity in Heusler-type Fe_2VAl Compound // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 79. P. 1909.
 9. *Chadov S., Qi X., Kübler J., Fecher G.H., Felser C., Zhang S.C.* Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds // *Nature Mater.* 2010. V. 9. P. 541.
 10. *Yan B., de Visser A.* Half-Heusler topological insulators // *MRS Bull.* 2014. V. 39, P. 859.
 11. *Ирхин В.Ю., Кацнельсон М.И.* Полуметаллические ферромагнетики // *УФН.* 1994. Т. 164. С. 705.
 12. *Katsnelson M.I., Irkhin V.Yu., Chioncel L., Lichtenstein A.I., De Groot R.A.* Half-metallic ferromagnets: from band structure to many-body effects // *Rev. Mod. Phys.* 2008. V. 80. P. 315.
 13. *Marchenkov V.V., Kourov N.I., Irkhin V.Yu.* Half-metallic ferromagnets and spin gapless semiconductors // *Phys. Met. Metallog.* 2018. V. 119. P. 64.
 14. *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. С. 1133.
 15. *Wang X.L.* Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. P. 156404.
 16. *Wang X.T., Cheng Z.X., Wang J.L., Wang X.L., Liu G.D.* Recent advances in the Heusler based spin-gapless semiconductors // *J. Mater. Chem. C.* 2016. V. 4. P. 7176.
 17. *Viglin N.A., Ustinov V.V., Demokritov S.O., Shorikov A.O., Bebenin N.G., Tselikhovskaya V.M., Pavlov T.N., Patrakov E.I.* Electric measurement and magnetic control of spin transport in InSb-based lateral spin devices // *Phys. Rev. B.* 2017. V. 96. P. 235303.
 18. *Osipov V.V., Bratkovsky A.M.* A class of spin injection-precession ultrafast nanodevices // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. P. 2118.
 19. *Fecher G.H., Felser C.* Substituting the main group element in cobalt–iron based Heusler alloys: $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 1582.
 20. *Marchenkov V.V., Perevozchikova Yu.A., Kourov N.I., Irkhin V.Yu., Eisterer M., Gao T.* Peculiarities of the electronic transport in half-metallic Co-based Heusler alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 459. P. 211.
 21. *Марченков В.В., Ирхин В.Ю., Перевозчикова Ю.А., Терентьев П.Б., Семянникова А.А., Марченкова Е.Б., Eisterer M.* Кинетические свойства и полуметаллический магнетизм в сплавах Гейслера Mn_2YAl // *ЖЭТФ.* 2019. Т. 155. С. 1083.
 22. *Перевозчикова Ю.А., Семянникова А.А., Доможирова А.Н., Терентьев П.Б., Марченкова Е.Б., Патраков Е.И., Eisterer M., Коренистов П.С., Марченков В.В.* Экспериментальное наблюдение аномалий электрических, магнитных и гальваномагнитных свойств сплавов Гейслера на основе кобальта при изменении содержания переходных элементов // *ФНТ.* 2019. Т. 45. С. 921.
 23. *Jourdan M., Minar J., Braun J., Kronenberg A., Chadov S., Balke B., Gloskovskii A., Kolbe M., Elmers H.J., Schoenhense G., Ebert H., Felser C., Klaeui M.* Direct observation of half-metallicity in the Heusler compound Co_2MnSi // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 3974.
 24. *Mooij J.H.* Electrical conduction in concentrated disordered transition metal alloys // *Phys. Stat. Sol. (a).* 1973. V. 17. P. 521.
 25. *Candan A., Ugur G., Charifi Z., Baaziz H., Ellialtuglu M.R.* Electronic structure and vibrational properties in cobalt-based full-Heusler compounds: A first principle study of Co_2MnX (X = Si, Ge, Al, Ga) // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 560. P. 215.
 26. *Singh M., Saini H.S., Thakur J., Kashyap M.K.* Enhancement of spin polarization via Fermi level tuning in $\text{Co}_2\text{MnSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) Heusler alloys // *AIP Conf. Proc.* 2014. V. 1591. P. 1606.
 27. *Webster P.J., Ziebeck K.R.A.* in *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements, Part 2*, Edited by H.R.J. Wijn, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol. 19/c. Springer. Berlin. 1988. P. 75.
 28. *Buschow K.H.J., van Engen P.G.* Magnetic and magneto-optical properties of Heusler alloys based on aluminum and gallium // *J. Magn. Magn. Mater.* 1981. V. 25. P. 90.
 29. *Коуров Н.И., Марченков В.В., Белозерова К.А., Вебер Х.В.* Гальваномагнитные свойства сплавов Гейслера Fe_2YZ (Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni; Z = Al, Si) // *ЖЭТФ.* 2015. V. 148. P. 966.
 30. *Ouardi S., Fecher G.H., Balke B., Beleanu A., Kozina X., Stryganyuk G., Felser C.* Electronic and crystallographic structure, hard x-ray photoemission, and mechanical and transport properties of the half-metallic Heusler compound Co_2MnGe // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 155122.

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

УДК 537.622.4:537.621.2:539.213.27

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ
МНОГОСЛОЙНЫХ ГМИ-ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПЕРМАЛЛОЯ****© 2022 г. А. А. Пасынкова^{a, b, *}, В. Н. Лепаловский^a, А. В. Свалов^a,
М. Н. Волочаев^c, Г. В. Курляндская^{a, d}**^aУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия^bИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия^cИнститут физики Л.В. Куренского ФИЦ КИЦ СО РАН, Красноярск, 660036 Россия^dUniversidad del País Vasco UPV/EHU, Sarriena s/n, Leioa, 48940 Spain

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

Поступила в редакцию 09.11.2021 г.

После доработки 17.12.2021 г.

Принята к публикации 13.01.2022 г.

Магнитные свойства и особенности доменной структуры многослойных элементов типа $[\text{Ti}/\text{FeNi}]_5/\text{Cu}/[\text{FeNi}/\text{Ti}]_x$ в геометрии, обеспечивающей высокое значение магнитоимпедансного эффекта, были исследованы при варьировании количества слоев $x = 0-5$. Проанализированы особенности процессов намагничивания многослойных структур как со стороны подложки, так и со свободной стороны. Установлено, что элементы, в которых перемагничивание со свободной стороны происходит вращением вектора намагниченности, обладают более высоким магнитоимпедансным эффектом, по сравнению с элементами, в которых перемагничивание не только слоя со стороны подложки, но и поверхностного слоя проходит с формированием 180° доменных границ.

Ключевые слова: магнитные свойства, магнитная доменная структура, магнитный импеданс, пленочные элементы на основе пермаллоя

DOI: 10.31857/S0015323022070142**ВВЕДЕНИЕ**

Особенности магнитной доменной структуры и доменных границ принципиально важны в таких приложениях магнитомягких материалов как сердечники электрических машин, индуктивные устройства, детекторы слабых магнитных полей. Одной из основных характеристик магнитных детекторов является чувствительность по отношению к магнитному полю. Явление гигантского магнитного импеданса (ГМИ) выделяется среди ряда других эффектов [1] очень высокой чувствительностью по отношению к внешнему магнитному полю. С начала активного изучения ГМИ-эффекта в 1994 г. [2] в случае пленочных образцов был оптимизирован ряд параметров, таких как форма элемента (с “закрытым” и “открытым” магнитным потоком [3]), толщина магнитных слоев и центрального проводящего слоя [4], состав буферного слоя [5, 6]. Выбор сплава FeNi в качестве магнитного материала потребовал учесть влияние ещё одного параметра. Слой пермаллоя $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ толщиной более 200 нм, как правило, переходит в так называемое “закритическое” состояние [7, 8], которое характеризуется наличием перпендикулярной компоненты магнитной анизотропии, формированием “страйп” доменов, высокой коэрцитивной силой и, как следствие, сниже-

нием динамической магнитной проницаемости и ГМИ-эффекта. Для того чтобы избежать перехода в “закритическое” состояние, исследователями был предложен метод наноструктурирования [9], т.е. формирования в ходе напыления периодической структуры магнитомягких слоев. Таким образом, для реальных структур требовалось подобрать оптимальную толщину магнитных слоев, состав и толщину немагнитных прослоек [8, 10, 11].

Высокий эффект ГМИ наблюдается в структурах с хорошо выраженной одноосной магнитной анизотропией, однако эффективная анизотропия реальных пленочных образцов зачастую более сложна. При этом во всех предложенных ранее моделях [4, 12] предполагали, что перемагничивание происходит путем однородного вращения вектора спонтанной намагниченности, что является модельным допущением. Эволюцию доменной структуры однослойных пленок пермаллоя с изменением толщины подробно изучали ранее как теоретически, так и экспериментально [13–15]. Неелевские стенки наблюдаются для пленок пермаллоя толщиной до 30 нм. С ростом толщины примерно до 80 нм энергетически выгодными становятся доменные стенки с поперечными перевязками [13]. При дальнейшем увеличении толщины в пермаллое формируются симметричные или асимметричные доменные стенки Нееля и далее происходит по-

Таблица 1. Основные характеристики исследуемых образцов. Толщина слоев в нанометрах указана в круглых скобках

Образец	Структура образца
Z1	Ta(5)/FeNi(100)
Z2	Ta(5)/FeNi(500)
Z3	Cu(3нм)/[FeNi(50нм)/Cu(3нм)] ₁₀
S1	[Ti(6)/FeNi(100)] ₅ /Ti(6)/Cu(500)/ Ti(6)/[FeNi(100)/Ti(6)] ₅
S2	[Ti(6)/FeNi(100)] ₅ /Ti(6)/Cu(500)/ Ti(6)/[FeNi(100)/Ti(6)] ₁
S3	[Ti(6)/FeNi(100)] ₅ /Ti(6)
S4	[Cu(3)/FeNi(100)] ₅ /Cu(500)/ [FeNi(100)/Cu(3)] ₅

степенный переход от этого типа к стенке Блоха. Данных для многослойных пленочных структур на основе пермаллоя, где магнитные слои разделены немагнитным прослойками, значительно меньше. Например, доменные стенки Нееля с перевязками ранее наблюдали методом Акулова–Биттера для структур типа $[\text{FeNi}/\text{Ti}]_x$ [15]. Авторы этой работы отмечали присутствие доменных стенок разного типа и их модификацию с уменьшением толщины индивидуальных магнитных слоев многослойной структуры. Стоит упомянуть, что согласно моделям [13], данные особенности характерны для поверхности, при преимущественном формировании в толщине пленки обычных доменных границ Нееля или Блоха [16].

В настоящей работе исследованы магнитные свойства, магнитная доменная структура и особенности магнитоимпедансного эффекта многослойных пленочных элементов на основе $[\text{FeNi}/\text{Ti}]_x$ и $[\text{FeNi}/\text{Cu}]_x$ с поперечной магнитной анизотропией.

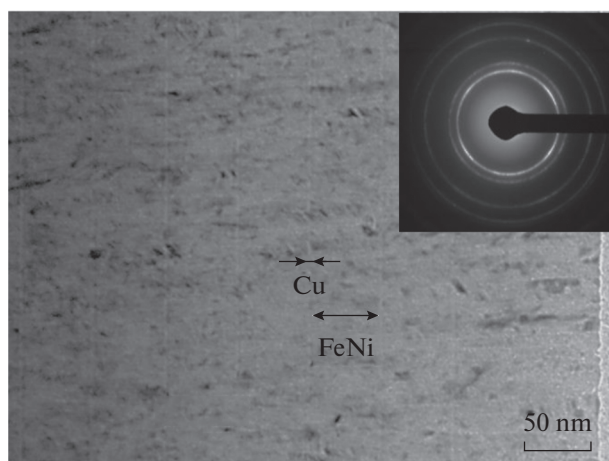


Рис. 1. Изображение поперечного среза многослойного элемента Z3, полученное с помощью ПЭМ. Вставка – дифрактограмма многослойной пленочной структуры Z3.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленочные наноструктуры были получены методом ионно-плазменного распыления на модернизированной вакуумной установке УРЗМ.279.13 (табл. 1). Предварительный вакуум составлял 2×10^{-6} мм рт. ст., рабочее давление аргона в камере – 3×10^{-3} мм рт. ст., напряжение на мишени 1.5 кВ. Все многослойные структуры были получены на стеклянных подложках через маски и имели форму прямоугольников 0.5×10.0 мм. В ходе напыления вдоль короткой стороны элемента для создания одноосной поперечной анизотропии прикладывали магнитное поле 250 Э.

Структуру многослойных элементов исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), микроскоп Hitachi HT 7700, в режиме светлого поля. С помощью установки фокусируемого ионного пучка (Hitachi FB-2100, 40 кВ, Ga^+) в геометрии поперечного сечения вырезали образец размерами 5 мкм \times 2 мкм, толщиной 100 нм. Далее применяли ионную полировку (2 кВ, Ar^+) для утонения до 30–40 нм и удаления аморфизированного слоя.

Магнитооптические исследования проводили в режиме меридионального эффекта Керра (МОКЕ), анализировали компоненту намагниченности, параллельную вектору распространения световой волны. Основной измерительной системы является поляризационный микроскоп (Carl Zeiss, Германия). Источниками света являются светодиоды ($\lambda \sim 450$ нм). Исследования магнитного импеданса проводили с помощью автоматизированного комплекса ГМИ-спектроскопии [1], который включает анализатор импеданса (Agilent E4991A), катушки Гельмгольца, источник питания и компьютер. Для диапазона полей от ± 100 Э рассчитывали полевую зависимость ГМИ отношения импеданса: $\Delta Z/Z = 100\% \times ((Z(H) - Z(H_{\max}))/Z(H_{\max}))$, где $H_{\max} = 100$ Э. Измеряли продольный ГМИ-эффект (направления внешнего магнитного поля и тока возбуждения совпадали).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассматриваемые в работе многослойные элементы, полученные методом магнетронного распыления, находились в нанокристаллическом состоянии, о чем свидетельствуют данные микродифракции (рис. 1). Слоистый характер элементов подтвержден с помощью ПЭМ. В качестве примера на рис. 1 показан поперечный срез многослойной пленки Z3, слои располагаются вертикально.

Обратимся к результатам магнитометрии. Однослойные и многослойные наноструктурированные элементы на основе пермаллоя, с толщиной магнитных слоев меньше “закритического” состояния, имели низкую коэрцитивную силу и поле анизотропии, определенные при помощи

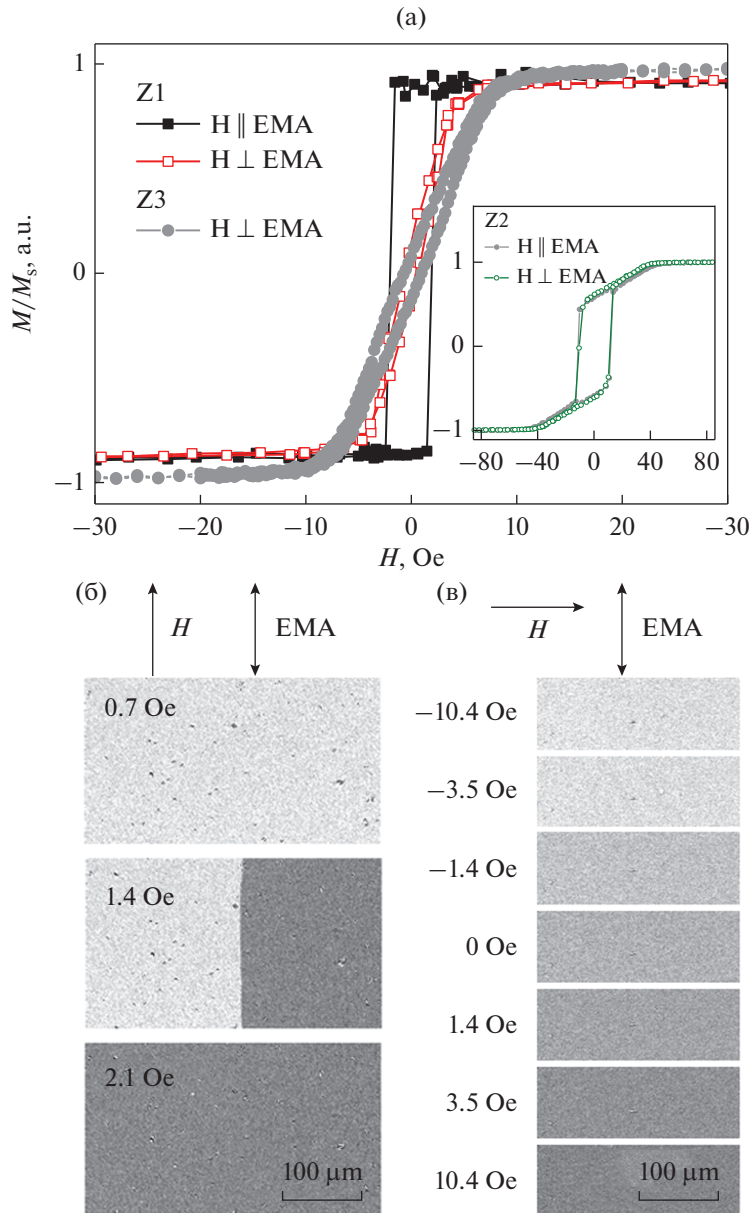


Рис. 2. Петли магнитного гистерезиса, полученные на вибрационном магнитометре для пленок пермаллоя толщиной 100 (Z1) и 500 нм (Z2) и многослойного элемента Z3 (а). Процесс перемагничивания на пленке Z1, визуализированный при помощи МОКЕ, при приложении внешнего магнитного поля вдоль ОЛН (б) и перпендикулярно ОЛН (в).

вибрационного магнитометра. Наличие одноосной поперечной магнитной анизотропии подтверждалось формой петель гистерезиса.

В качестве примера рассмотрим данные для элемента Z1 при приложении внешнего магнитного поля в плоскости элемента вдоль и перпендикулярно оси легкого намагничивания (ОЛН) (рис. 2а). На рис. 2а также приведена петля гистерезиса пленки Z2, толщиной 500 нм, характерная для материала в “закритическом” состоянии. В обоих случаях (Z1 и Z2) МОКЕ контраст был идентичен: резкая смена контраста при приложении внешнего поля H вдоль ОЛН (рис. 2б)

как следствие прохождения доменной стенки, и вращение вектора намагниченности при H , приложенном перпендикулярно ОЛН (рис. 2в).

Процесс перемагничивания при приложении внешнего магнитного поля вдоль ОЛН был идентичен для всех рассмотренных многослойных элементов из табл. 1 и заключался в росте зародышей перемагничивания в краевых областях. На рис. 3 приведена краевая область, длинная сторона которой ориентирована вертикально. В этой краевой области при снижении внешнего магнитного поля до нуля и увеличении с противоположной полярностью начинается формирование

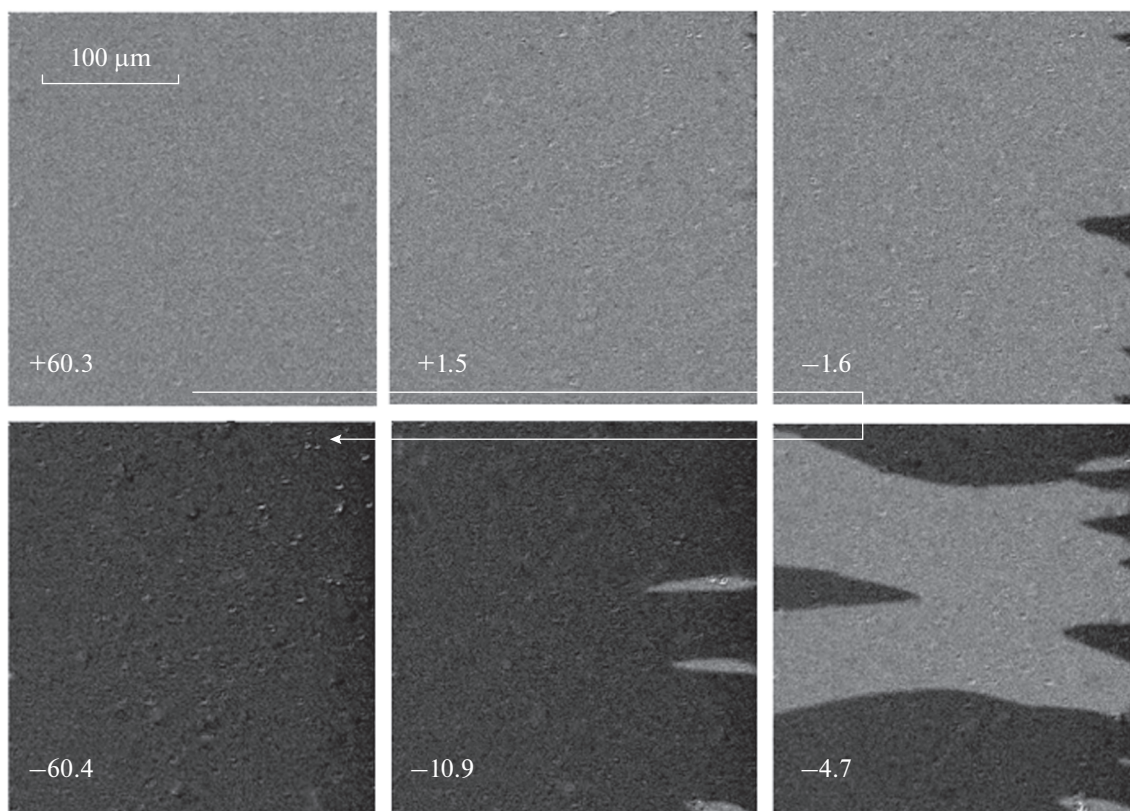


Рис. 3. Визуализация (МОКЕ) процесса перемагничивания структуры S3 при приложении магнитного поля в плоскости образца, ОЛН расположена горизонтально. Цифры указывают величину внешнего поля в Эрстедах.

замыкающих доменов (рис. 3, сверху справа). При последующем росте поля эти области увеличиваются, объединяются с замыкающими доме-

нами с противоположной стороны, формируя области в форме полос вплоть до полного перемагничивания элемента.

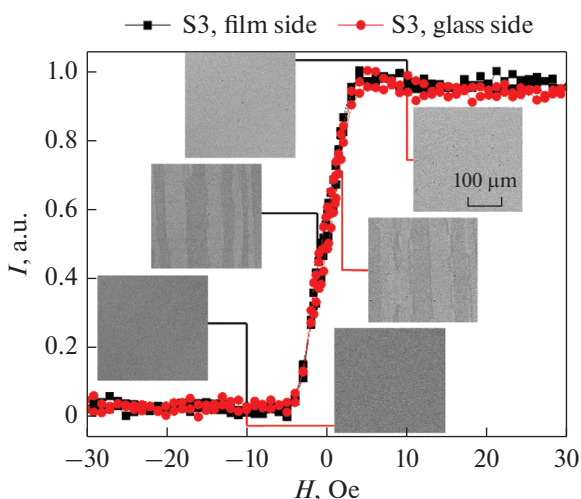


Рис. 4. Петля гистерезиса и визуализация процесса перемагничивания, полученные при помощи МОКЕ микроскопа для элемента S3. Внешнее магнитное поле направлено в плоскости пленки горизонтально, длинная сторона элемента ориентирована горизонтально, его ОЛН – вертикально. Все изображения имеют одинаковый размер, общий масштаб приведен в верхнем правом углу.

Обсуждаемые в работе многослойные структуры интересны в качестве ГМИ-элементов. Наибольший эффект наблюдается в этих пленочных структурах при конфигурации, когда ключевую роль играет поперечная одноосная магнитная анизотропия, т.е. при приложении внешнего поля перпендикулярно ОЛН. При исследовании на вибрационном магнитометре тонкие пленки на основе пермаллоя с наведенной одноосной магнитной анизотропией как однослойные, так и многослойные перемагничивались близким образом (рис. 2а, 4 и 5). Однако МОКЕ визуализация поверхностной доменной структуры имела некоторые особенности, которые мы рассмотрим подробнее.

При приложении внешнего магнитного поля перпендикулярно ОЛН однослойного элемента Z1 перемагничивание происходило путем вращения вектора намагниченности (поле анизотропии составило 6 Э), тогда как для многослойной структуры S3 при той же суммарной толщине магнитных слоев 500 нм, наблюдали сложный характер перемагничивания (рис. 4). Показательно, что многослойная структура имеет меньшее значение поля анизотропии 4 Э. При снижении внешне-

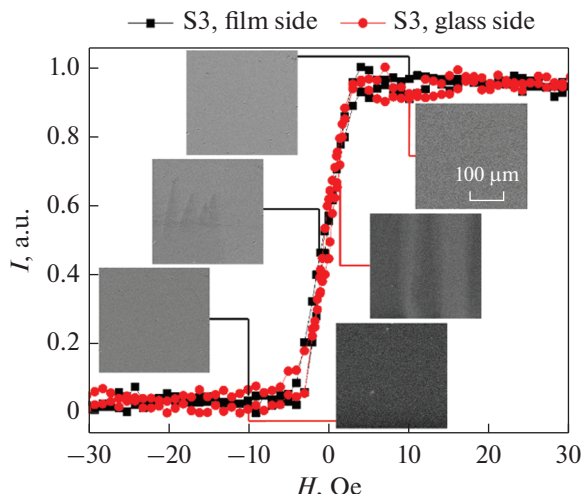


Рис. 5. Петля гистерезиса и визуализация процесса перемангничивания, полученные при помощи МОКЕ микроскопа для элемента S1. Внешнее магнитное поле направлено в плоскости пленки, горизонтально, длинная сторона элемента ориентирована горизонтально, его ОЛН – вертикально. Все изображения имеют одинаковый размер, общий масштаб приведен в верхнем правом углу.

го поля от состояния насыщения сначала формировались 180° доменные стенки. Согласно [10], в данном случае доменные стенки могут быть двойниковыми, т.е. состоящими из стенки и квази-стенки противоположной полярности, что энергетически выгодно при замыкании потока в слоях, находящихся друг под другом. Далее структура постепенно перемангничивается с аннигиляцией доменных стенок. Для всех исследованных элементов МОКЕ-сигнал получали как со стороны пленочной структуры, так и со стороны подложки. Как продемонстрировано на рис. 4, описанный тип перемангничивания был характерен для элемента S3 при получении МОКЕ-контраста как со свободной стороны, так и со стороны стеклянной подложки.

Для элементов типа $[\text{Ti}/\text{FeNi}]_5/\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Ti}/[\text{FeNi}/\text{Ti}]_x$, где $x = 0-5$ (табл. 1, элементы S1 – $x = 5$, S2 – $x = 1$, S3 – $x = 0$ (без слоя меди) толщиной 500 нм) поле анизотропии составило 4 Э. Описанный выше тип перемангничивания поверхностного слоя был характерен для них, при получении МОКЕ сигнала со стороны стеклянной подложки (рис. 4 и 5, красная кривая).

Рассмотрим данные МОКЕ, которые были получены со стороны пленочных элементов $[\text{Ti}/\text{FeNi}]_5/\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Ti}/[\text{FeNi}/\text{Ti}]_x$, у которых варьировали число магнитных слоев над центральным слоем меди. Особенно отличается от упомянутого выше процесс перемангничивания элемента S1 (рис. 5, черная кривая). Следует отметить характер перемангничивания преимущественно вращением вектора намагниченности. Не исключено, что различия в характере перемангничивания элементов S3 и S1 обусловлены, в том числе, и разли-

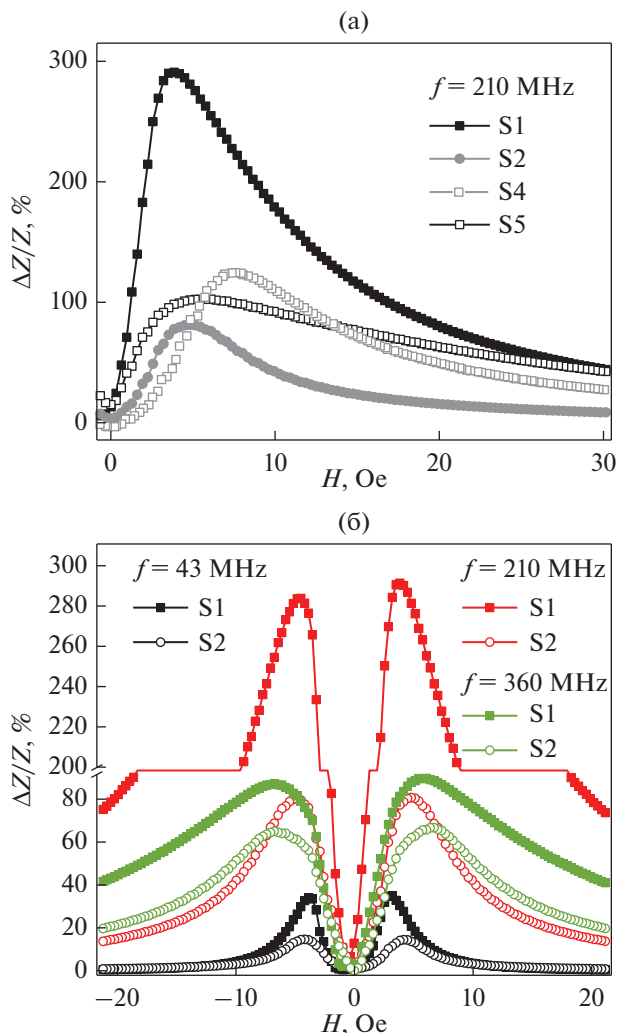


Рис. 6. Частотная (а) и полевая (б) зависимость магнитоимпедансного отношения полного импеданса для исследуемых структур при частоте 210 МГц (а).

чием в толщине элементов, которая влияет на величину напряжений, возникающих при осаждении в системе пленка/подложка [17].

При исследовании структур с уменьшающимся количеством слоев $x = 5 \rightarrow 0$ увеличивалась область внешнего поля, при котором перемангничивание происходит путем формирования и последующего роста замыкающих доменов. Таким образом, в элементах с количеством верхних слоев от 5 до 0 наблюдали постепенный переход к полосовой доменной структуре со 180° доменными стенками.

Тип немагнитных прослоек сказывался на структурных и магнитных свойствах, что было установлено при сравнительном анализе прослоек меди и титана для аналогичных однослойных [15] и многослойных элементов [16]. Смена типа прослоек с титана в структуре S1 (рис. 5, черная кривая) на медь в структуре S4 (рис. 4, черная кривая) при одинаковой толщине и количестве магнитных слоев привела к смене типа перемангничивания верхнего

слоя, со стороны пленочной структуры: для S4 он стал близок к описанному выше, с формированием 180° доменных границ и замыкающих доменов. Особенности доменной структуры со стороны подложки для этих элементов существенно не различались (рис. 4, красная кривая), т.е. для суммарной толщины магнитных слоев 500 нм магнитоупругий вклад превалировал над структурными различиями, в слоях пермаллоя, формирующихся при напылении с использованием различных прослоек.

Данные магнитных исследований коррелировали с данными магнитоимпедансной спектроскопии — абсолютный максимум чувствительности ГМИ отношения составил 40%/Э для S4 и 100%/Э для S1 (рис. 6а), при близких значениях коэрцитивной силы и поля анизотропии, но различном типе доменной структуры верхнего слоя. Более низкие значения максимума $\Delta Z/Z$ наблюдаются и при меньшем количестве магнитных слоев над слоем меди (структура S2, рис. 6б) в диапазоне частот 1–400 МГц. Полное сопротивление ферромагнитного элемента не только изменяется сильнее в случае, когда количество магнитных слоев над и под центральным слоем равны (S1), но и достигает максимума $\Delta Z/Z$ в более низких полях, чем для S2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализированы особенности структуры, магнитная доменная структура и ГМИ-эффект многослойных пленочных элементов. Установлено, что элементы, в которых перемагничивание со свободной стороны многослойной структуры происходит вращением вектора намагниченности, обладают более высоким ГМИ-эффектом. Более низкий ГМИ-эффект отмечен для элементов, в которых перемагничивание не только слоя со стороны подложки, но и свободного слоя происходит с формированием 180° доменных границ.

При приложении внешнего магнитного поля перпендикулярно ОЛН было установлено, что для многослойных структур $[\text{Ti}/\text{FeNi}]_5/\text{Cu}/[\text{FeNi}/\text{Ti}]_x$ с $x = 0-5$ и магнитными слоями $\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}$ толщиной 100 нм, ближний к подложке слой перемагничивается с формированием 180° доменных стенок. В то же время процесс перемагничивания наиболее удаленного от подложки слоя происходит преимущественно вращением вектора намагниченности, с зарождением и ростом краевых замыкающих доменов в малых полях.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России FEUZ-2020-0051.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курляндская Г.В., де Кос Д., Волчков С.О. Магнито-чувствительные преобразователи для неразрушающего контроля, работающие на основе гигантско-

го магнитоимпедансного эффекта // Дефектоскопия. 2009. № 6. С. 13–42.

2. Machado F.L.A., da Silva B.L., Rezende S.M., Martins C.S. Giant ac magnetoresistance in the soft ferromagnet $\text{Co}_{70.4}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ // JAP. 1994. V. 75. I. 10. P. 6563–6565.
3. Kurlyandskaya G.V., Munoz J.L., Barandiaran J.M., Garcia-Arribas A., Svalov A.V., Vas'kovskiy V.O. Magnetoimpedance of sandwiched films: experimental results and numerical calculations // JMMM. 2002. V. 242–245. I. 1. P. 291–293.
4. Panina L.V., Mohri K. Magneto-impedance in multilayer films // Sensors and Actuators. 2000. V. 81. P. 71–77.
5. Gong H., Rao M., Laughlin D.E., Lambeth D.N. Highly oriented NiFe soft magnetic films on Si substrates // JAP. 1999. V. 85. I. 8. P. 5750–5752
6. Correa M.A., Bohn F., Chesman C., da Silva R. B., Viegas A. D. C., Sommer R. L. Tailoring the magnetoimpedance effect of NiFe/Ag multi-layer // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 295004–295007.
7. Saito N., Fujiwara H., Sugita Y. A new type magnetic domain in negative magnetostriction Ni-Fe films // J. Phys. Soc. Jpn. 1964. V. 19. no. 7. P. 1116–1125.
8. Мицек А.И., Семяников С.С., Носков А.С. Закритическое состояние тонких ферромагнитных пленок // ФТТ. 1970. Т. 12. Вып. 9. С. 2554–2564.
9. Kurlyandskaya G.V., Elbaile L., Alves F., Ahamada B., Barrué R., Svalov A.V., Vas'kovskiy V.O. Domain structure and magnetization process of a giant magnetoimpedance geometry FeNi/Cu/FeNi(Cu)FeNi/Cu/FeNi sensitive element // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 6561–6568.
10. Бузников Н.А., Свалов А.В., Курляндская Г.В. Влияние параметров многослойных пленочных структур на основе пермаллоя на чувствительность эффекта магнитного импеданса // ФММ. 2021. Т. 122. № 3. С. 241–247.
11. Chlenova A.A., Svalov A.V., Kurlyandskaya G.V., Volchkov S.O. Magnetoimpedance of FeNi-based asymmetric sensitive elements // JMMM. 2016. V. 415. P. 87–90.
12. Антонов А.С., Бузников Н.А. Асимметричный магнитоимпеданс в двухфазных ферромагнитных пленочных // Письма ЖТФ. 2016. Т. 42. № 15. С. 86–94.
13. Hubert A., Schäfer R. Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures, Corrected, 3rd Printing (Springer Berlin Heidelberg, N.Y., 2009).
14. Huber E., Smith D.O., Goodenough J.B. Domain-Wall Structure in Permalloy Films // JAP. 1958. V. 29. I. 3. P. 294–295.
15. Villar Alzola N., Kurlyandskaya G.V., Larranaga A., Svalov A.V. Structural Peculiarities and Magnetic Properties of FeNi Films and FeNi/Ti-Based Magnetic Nanostructures // IEEE Trans. Magn. 2012. V. 48. I. 4. P. 1605–1608.
16. Bohn F., Durin G., Correa M.A., Machado N.R., Della Pace R.D., Chesman C., Sommer R.L. Playing with universality classes of Barkhausen avalanches // Sci. Rep. 2018. V. 8. I. 1. P. 11294.
17. Scheinfein M.R., Ryan P.J., Unguris J., Pierce D.T., Cellotta R.J. 180° surface domain wall magnetization profiles: Comparisons between scanning electron microscopy with polarization analysis measurements, magneto-optic Kerr microscopy measurements and micromagnetic models // APL. 1990. V. 57. I. 17. P. 1817–1819.